

177

STOFOVERDRACHT MET EEN SNELLE
POLYCONDENSATIE REACTIE IN EEN
VLOEISTOF — VLOEISTOF REACTOR

C. W. J. HOOYKAAS
AFSTUDEELVERSLAG
januari 1965

LABORATORIUM VOOR FYSISCHE TECHNOLOGIE.

STOFOVERDRACHT MET EEN SNELLE POLYCONDENSATIE
REACTIE IN EEN VLOEISTOF — VLOEISTOF REACTOR.

LABORATORIUM VOOR FYSISCH TECHNOLIE.

AFSTUDEERVERSLAG : C.W.J.HOOYKAAS.

JANUARI 1965.

<u>I n h o u d .</u>	<u>blz.</u>
1. Doel onderzoek.	1
2. Inleiding.	1
2.1. Polycondensatieproces.	1
2.2. Nevenreactie.	2
2.3. Protolyse van het piperazine hexahydraat.	2
2.4. Verdelingscoëfficiënt.	3
2.5. Reactieverloop.	3
3. Theorie.	6
3.1. Inleiding.	6
3.2. Berekening concentratie „vrij“ piperazine.	6
3.3. Berekening reactieverloop.	7
3.4. Bepaling reactie-oppervlak.	7
4. Uitvoering proeven.	8
5. Meetresultaten	10
5.1. Invloed zuurchlorideconcentratie op de omzetting.	10
5.2. Invloed piperazineconcentratie op de omzetting.	10
5.3. Invloed van het toerental op de omzetting.	10
5.4. Bepaling reactie oppervlak.	11
5.5. Bepaling viscositeit van piperazine oplossingen.	11
6. Conclusie	12
6.1. Reactiesnelheid.	12
6.2. Omzetting.	12
6.3. Aanbevelingen.	15
7. Bijlagen.	16
8. Waarnemingstabellen.	21
9. Grafieken.	33
10. Symbolenlijst.	47
11. Literatuur.	48

P.W.Morgan en S.L.Kwolek (6) nemen aan, dat de reactie van een dichloride en een diamine volgens een $S_N 2$ mechanisme verloopt.

De reactie-snelheden van alifatische zuurhalogeniden en primaire aminen zijn onmeetbaar hoog. P.W.Morgan (2) schat, dat de reactie-snelheidsconstante van de polyamide polycondensatiereactie de grootte heeft van: $570 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

De ketenreactie wordt beëindigd door terminatie reacties (8).

2.2. Nevenreactie. Hydrolyse van het zuurchloride.

Algemeen wordt aangenomen, dat de hydrolyse-snelheid veel geringer is dan de snelheid van de koppelingsreactie, zodat de hydrolyse invloed gering is. Het is nog niet duidelijk of het mechanisme van de hydrolyse $S_N 1$ dan wel $S_N 2$ is. Waarschijnlijk is, dat het van het systeem afhangt. Uit hydrolysemetingen kan dit volgen daar, als de reactie bimoleculair is, de hydrolyse sneller moet gaan in alkalisch milieu; het OH^- ion is een sterker nucleofiel reagens dan water.

V.V.Korshak (4) vond, dat de hydrolyse-snelheid toenam bij hogere OH^- -concentratie. Dit wijst op een $S_N 2$ mechanisme. De duur van de proeven was echter slechts één minuut.

P.W.Morgan en S.L.Kwolek (2) hebben heterogene hydrolyse-metingen verricht. De gegevens hebben geen absolute waarde. Hydrolyse proeven in een heterogeen systeem zijn namelijk sterk afhankelijk van het oppervlak en de stofoverdrachtscoëfficiënt, dus van de roersnelheid, de vorm van de reactor, de volumina van de twee fasen en het type oplosmiddel. Wel is uit hun metingen te zien, dat de hydrolyse van aromatische dichloriden geringer is dan die van alifatische dichloriden.

2.3. Protolyse van het piperazine hexahydraat.

Piperazine is een zwakke base met protolyse constanten: $K_{Z_1} = 3 \cdot 10^{-6}$; $K_{Z_2} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ bij 20°C (zie bijlage 1).

Voor de polycondensatie reactie is het essentieel, dat er voldoende amine in de -NH_2 vorm aanwezig is. Het bij de koppelingsreactie vrijkomende H^+ reageert namelijk ook met het amine. Vaak wordt daarom een anorganische base of zout (K_2CO_3) toegevoegd om de vrijkomende H^+ ionen te neutraliseren. T.M.Frunze (5) neemt een stoichiometrische hoeveelheid tot vijfvoudige overmaat ten opzichte van het piperazine.

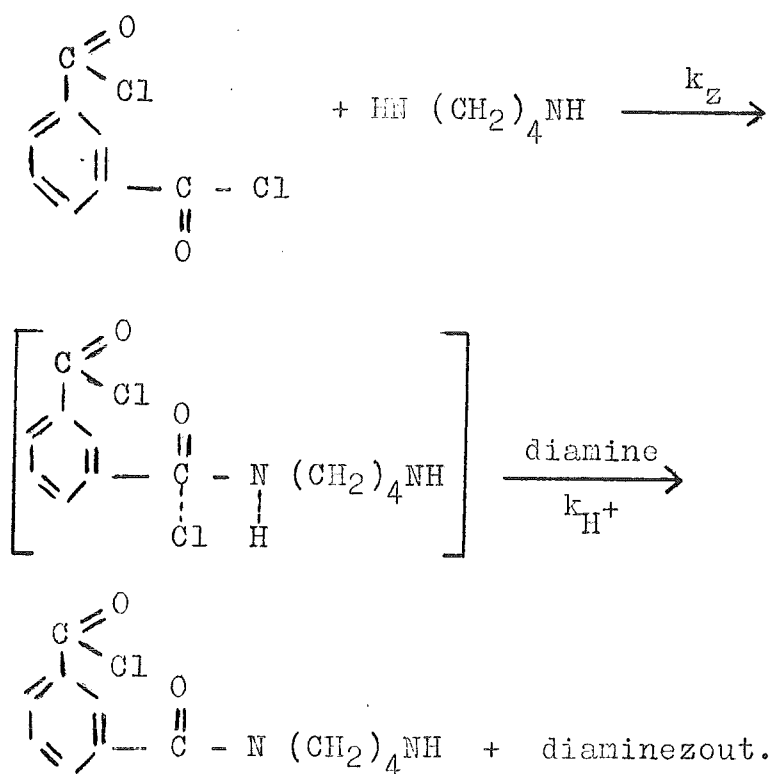
2.4. Verdelingscoëfficiënt.

De verdelingscoëfficiënt van piperazinehexahydraat in chloroform is ongeveer: $22 (\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{C}_{\text{CHCl}_3})$. Deze waarde is bepaald om vast te stellen in welke mate het diamine tijdens de polycondensatie reactie in de organische fase kan dringen.

2.5. Reactieverloop.

De eerste stap zal zijn het transport van diamine naar het grensvlak, en door het grensvlak in de organische fase.

Er vormt zich dan een amide met een proton, dit proton wordt snel verwijderd in aanwezigheid van base. De protonacceptor is waarschijnlijk een amine groep of het einde van een oligomeerketen. Ook water kan als protodrager fungeren.



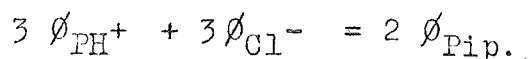
De reactiesnelheid moet in elk geval groter zijn dan de reactiesnelheid van een mogelijke nevenreactie en dus groter dan de reciproke waarde van de mengtijd.

Grensvlak polycondensatie is een ionische reactie (7), en is dus afhankelijk van de mate van dissociatie van de actieve groepen. Het amine is meestal slecht gedissociëerd, daarom neemt men meestal een overmaat.

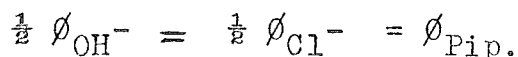
Men neemt aan, dat de condensatiepolymeren in de organische fase worden gevormd. De waterfase dient als oplosmiddel voor het diamine, als zuuracceptor en als absorbens voor bijproducten.

Willen we het reactieverloop schematisch weergeven, dan kunnen we gebruik maken van het "film-model" (15). Hierbij wordt dus onder anderen constant verondersteld: de dikte van de film en \sqrt{d} de stofoverdrachtscoëfficiënt. \sqrt{d} daarmee

In figuur 1 zien we het reactieverloop van de reactie isophtaloylchloride (iso.) en piperazine (pip.). Uit de reactievergelijking volgt de massa balans:



In figuur 2 zien we het reactieverloop van de reactie isophtaloylchloride (iso.) en piperazine (pip.) met een overmaat loog (NaOH). Hier is aangenomen, dat de beweeglijkheden van OH^- , Cl^- en Na^+ gelijk zijn, hetgeen in werkelijkheid niet het geval is. Uit de reactievergelijking volgt de massabalans:



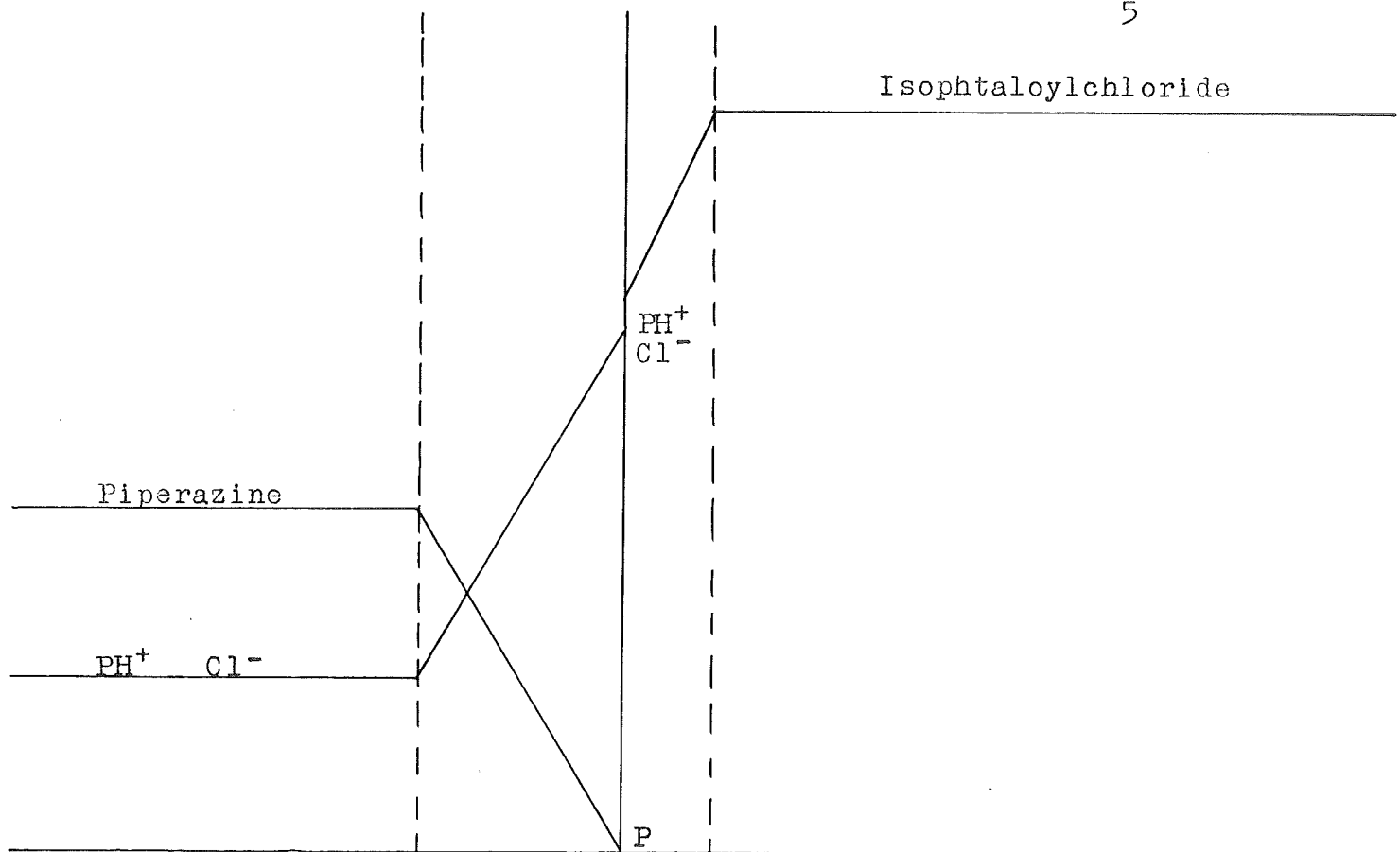


fig.1: Concentratieverdeling volgens het film-model
bij polycondensatie zonder aanwezigheid van loog.

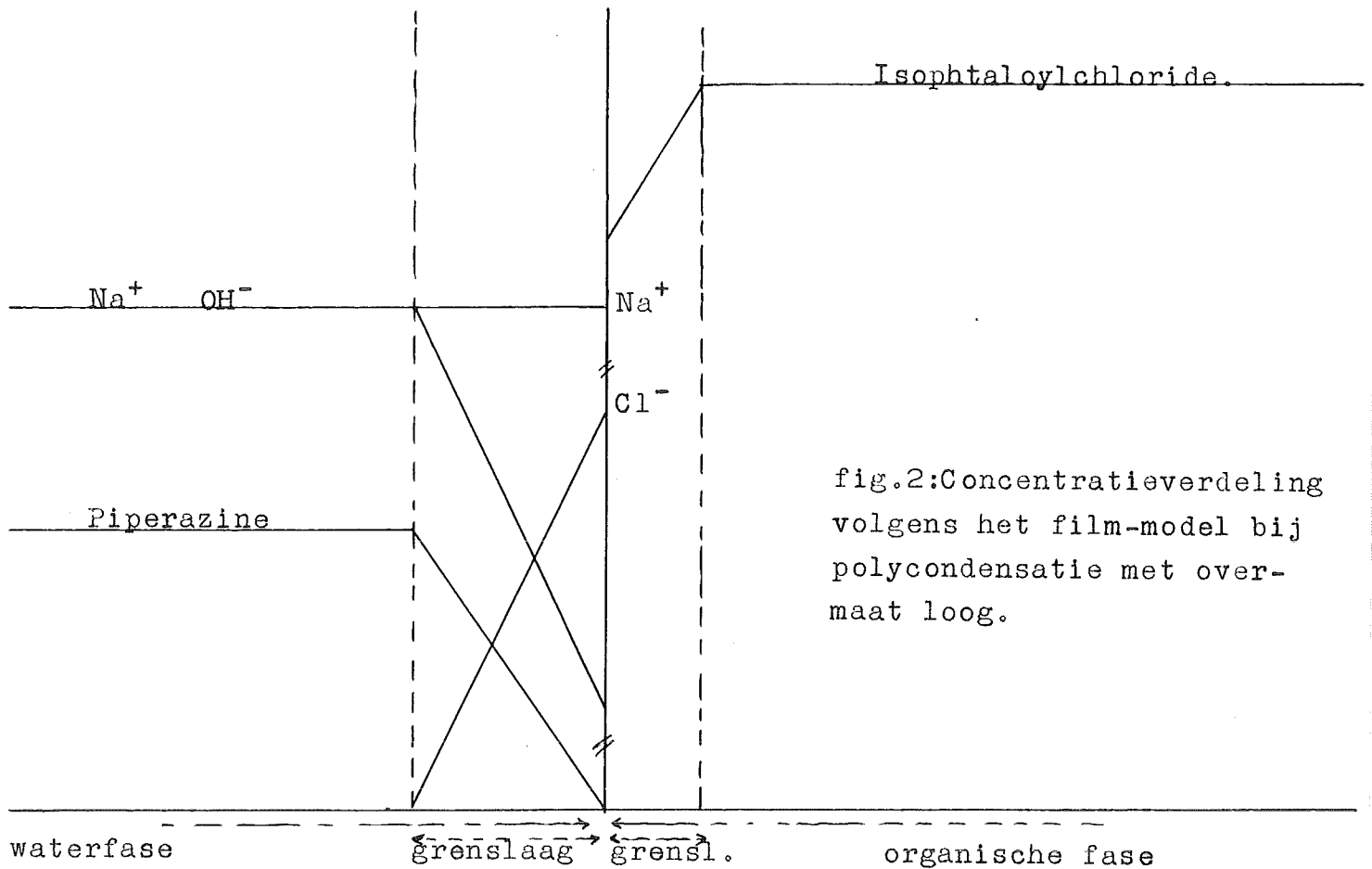


fig.2: Concentratieverdeling
volgens het film-model bij
polycondensatie met over-
maat loog.

3. Theorie.

3.1. Inleiding.

Een polycondensatie reactie is een zeer snel verlopende reactie, daarom nemen we aan, dat de stofoverdracht de snelheidsbepalende stap is.

Is de stofoverdracht de snelheidsbepalende stap, dan is de drijvende kracht de piperazine concentratie.

Verder nemen we aan, dat het geprotolyseerde piperazine niet meer aan de reactie deelneemt. Dit omdat het onwaarschijnlijk is, dat het "zure" - piperazine met het zuur chloride zal reageren; bovendien is het zeer slecht oplosbaar in de organische fase.

3.2. Berekening van de concentratie aan "vrij" piperazine.

Met behulp van de dissociatie constanten van piperazine berekenen we:

$$K_{z2} = \frac{[P][H^+]}{[PH^+]} = \frac{C_p [H^+]}{C_{HCl}}$$

C_{HCl} = dus de concentratie aan HCl, wanneer al het HCl wat bij de reactie vrijkomt nog als HCl aanwezig zou zijn.

Uit de reactie-vergelijking volgt, dat

$$C_p = C_{p_0} - \frac{3}{2} \frac{C_p [H^+]}{K_{z2}}$$

$$C_p \left(1 + \frac{3}{2} \frac{[H^+]}{K_{z2}} \right) = C_{p_0}$$

$$\therefore C_p = \frac{K_{z2} \cdot C_{p_0}}{K_{z2} + \frac{3}{2} [H^+]} \quad \underline{(1)}$$

3.3. Berekening reactieverloop.

$$\begin{aligned}
 -V \frac{d C_p}{dt} &= \beta \cdot A \cdot C_p && \text{randvoorwaarde :} \\
 & && t = 0, C_p = C_{p_0} \\
 \frac{d C_p}{dt} &= -\frac{A}{V} \cdot \beta \cdot C_p \\
 \ln \frac{C_p}{C_{p_0}} &= -\frac{A}{V} \cdot \beta \cdot t \\
 \ln C_p &= -\frac{A}{V} \cdot \beta \cdot t + \ln C_{p_0} && \underline{(2)}
 \end{aligned}$$

Uit de helling van de lijn uit de grafiek $\ln C_p/t$ kunnen we $A \times \beta$ berekenen. Weten we nu nog het reactie-oppervlak, dan kunnen we de stofoverdrachtscoëfficiënt berekenen.

3.4. Bepaling reactie-oppervlak.

Is het totale volume organische fase in de reactor $V_b \text{ m}^3$. Meet men van alle in de reactor aanwezig zijnde druppels een aantal N , terwijl van deze N druppels n_1, n_2, n_3, \dots druppels respectievelijk een diameter d_1, d_2, d_3, \dots hebben, dan is het totale reactie-oppervlak:

$$A = 6 \cdot V_b \cdot \frac{\overline{Z} n_i d_i^2}{\overline{Z} n_i d_i^3} \quad \underline{(3)}$$

4. Uitvoering van de proeven.

De reactor is cilindrisch uitgevoerd, met drie afvoeroeningen in de bodem, en een koelmantel. De roerder is een zesbladige turbineroerder, die wordt aangedreven door een regelbare motor. In de reactor past een roestvrij-stalen geraamte, bestaande uit vier verticale keerschotten en twee horizontale ringen. Alle afmetingen zijn gegeven in bijlage 6.

Voor iedere proef wordt de gehele reactor met toebehoren grondig schoongemaakt, om te voorkomen, dat het polycondensaat zich aan het staal en glas hecht. Hieraan ontkomt men toch niet geheel.

De keerschotten zorgen voor een goede verdeling van de organische fase in de waterfase. De eerste proeven zijn uitgevoerd door de organische fase bij de amine oplossing te voegen op het tijdstip $t = 0$. De verdere proeven zijn gedaan door eerst de organische fase in de waterfase te dispergeren en dan geconcentreerde amine oplossing toe te voegen. Deze methode biedt de mogelijkheid om een groot aantal proeven te doen bij eenzelfde amine-concentratie. Een zekere insteltijd van het reactie-oppervlak blijft, daar de oppervlakte spanning van de waterfase verandert door het toevoegen van amine.

Aan 550 ml gedestilleerd water wordt op het tijdstip $t = 0$, 25 ml isophtaloylchloride in chloroform toegevoegd. Hierna volgt zo snel mogelijk 50 ml geconcentreerde piperazine oplossing. Het verloop van de reactie wordt gevolgd met behulp van een pH-meter; hieraan is een recorder gekoppeld. Van groot belang is dat van te voren de pH elektroden de temperatuur van de oplossing krijgen.

Andere methoden om het verloop van de reactie te volgen kunnen zijn: geleidbaarheidsmeting (bijlage 2), capaciteitsmeting (bijlage 3). Beide bleken hier niet mogelijk door de vervuiling met polycondensaat.

De temperatuur wordt bij elke proef gemeten en was steeds 6°C . Deze lage temperatuur was mogelijk door de koelmantel om de reactor.

De bepaling van het reactie-oppervlak geschiedt door op een bepaald tijdstip, 5 ml geconcentreerd diamino-ethaan te injecteren in de oplossing. Direct hierna moeten nog enige milliliters van een oplossing van Na-laurylsulfaat in water worden toegevoegd.

Tevens verlagen we het toerental. De monsters voor het fotograferen worden genomen door de middelste opening in de bodem van de reactor even te openen en een kleine hoeveelheid vloeistof uit te laten lopen in een grote Petri-schaal. Hierdoor verkomen we het aan elkaar plakken van de bolletjes. Vervolgens fotograferen we de bolletjes met behulp van een microscoop.

Tevens wordt een geijkte millimeter gefotografeerd, om de vergroting te weten.

Na ontwikkeling kan de film worden geprojecteerd en opgemeten.

5. Meetresultaten.

5.1. Invloed van de zuurchloride concentratie op de omzetting.

Door een aantal proeven te doen bij verschillende zuurchloride concentratie is onderzocht op dit invloed heeft op de omzetting; de piperazine-concentratie is bij deze proeven constant gehouden.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken:

Grafiek 1, isophtaloylchloride conc. : 2.30 kmol.m^{-3}
 grafiek 2, isophtaloylchloride conc. : 1.68 kmol.m^{-3}
 grafiek 3, isophtaloylchloride conc. : 1.46 kmol.m^{-3}

De piperazine-concentratie is bij deze proeven $0,0577 \text{ kmol.m}^{-3}$. Toerental: 800 r.p.m. Volume pip.-opl.: 600 ml.
 Volume zuurchl.-opl. : 25 ml.

Ook bij de laagste concentratie aan zuurchloride is de totale hoeveelheid zuurchloride hoger dan de hoeveelheid aanwezige piperazine.

5.2. Invloed van de piperazine concentratie op de omzetting.

Door een aantal proeven te doen bij verschillende piperazine-concentratie is de invloed hiervan op de concentratie bepaald. De totale hoeveelheid aan zuurchloride is steeds hoger dan de hoeveelheid aan piperazine geweest.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken:

Grafiek 4, piperazine-concentratie : $0,0445 \text{ kmol.m}^{-3}$
 grafiek 5, piperazine-concentratie : $0,0696 \text{ kmol.m}^{-3}$
 grafiek 6, piperazine-concentratie : $0,1056 \text{ kmol.m}^{-3}$
 grafiek 7, piperazine-concentratie : $0,1481 \text{ kmol.m}^{-3}$

Toerental: 800 r.p.m. Volume pip.-opl.: 600 ml.
 Volume zuurchl.-opl.: 25 ml.

5.3. Invloed van het toerental op de omzetting.

Door verandering van het toerental is de invloed hiervan op de omzetting bekeken. Bij deze proeven zijn de concentratie aan piperazine en isophtaloylchloride constant. De

totale hoeveelheid zuurchloride is hoger dan de hoeveelheid piperazine.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken:

Grafiek 8, r.p.m. : 1000

grafiek 9, r.p.m. : 1200

grafiek 10, r.p.m. : 1400

Concentratie piperazine: $0,0460 \text{ kmol.m}^{-3}$. Volume pip.-opl.: 600 ml. Volume zuurchl.-opl.: 25 ml.

5.4. Bepaling van het reactieoppervlak.

Op het tijdstip $t = 14 \text{ sec.}$ (alleen bij de proef met r.p.m. = 1400 was het $t = 10 \text{ sec.}$) is het reactie-oppervlak „bevroren". Door opmeten is van een groot aantal bolletjes de diameter bepaald. Met behulp van de TR 4 rekenmachine is het reactie-oppervlak volgens vergelijking (3) berekend.

(Programma TR 4 ; bijlage 4)

In grafiek 11, is het oppervlak als functie van de piperazine concentratie weergegeven.

In grafiek 12, is het oppervlak als functie van het toeren-tal weergegeven.

5.5. Bepaling van de viscositeit van piperazine-oplossingen.

In verband met de invloed van de viscositeit op de stofoverdracht is de viscositeit van enkele piperazine-oplossingen bepaald.

De resultaten zijn weergegeven in grafiek 13.

6. Conclusie.

6.1. Reactiesnelheid.

Uit de grafieken 1, 2, 3, 11 en met vergelijking (2) is de stofoverdrachtscoëfficiënt β berekend. De volgende waarden zijn voor de stofoverdrachtscoëfficiënt gevonden: 0,246 ; 0,342 ; 0,283 ; 0,336 ; 0,392 en $0,385 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$.

We mogen hieruit concluderen, dat de zuurchloride-concentratie geen invloed heeft op de omzettingssnelheid. De reactiesnelheid blijft dus zó hoog, dat de aanvoer van het amine de omzettingssnelheid bepaalt.

6.2. Omzettingssnelheid.

Reeds is aangetoond (6.1.), dat de stofoverdracht de omzettingssnelheid bepaalt.

6.2.1. Afhankelijkheid van de omzettingssnelheid van de piperazine-concentratie.

Uit de grafieken 4, 5, 6, 7, 11 en met vergelijking (2) is de stofoverdrachtscoëfficiënt β berekend. In grafiek 14, is het verband weergegeven tussen de stofoverdrachtscoëfficiënt β en de piperazine-concentratie.

Er is getracht om het afnemen van de stofoverdrachtscoëfficiënt met toenemende piperazine-concentratie (groter oppervlak, kleinere deeltjes) te verklaren. Dit is niet gelukt. Bij deze poging kan de volgende kanttekening worden gemaakt:

Bekijken we een druppel, dan wordt het stoftransport van het oppervlak van de druppel naar de omgevende vloeistof (met een relatieve snelheid v_r) gegeven door:

$$Sh = C \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (10)$$

$$\frac{\beta c l}{ID} = C \cdot \left(\frac{\rho \cdot v_r \cdot d}{\eta} \right)^m \cdot \left(\frac{D}{ID} \right)^n$$

Wanneer het grensvlak vrij kan bewegen, geldt ongeveer:

$$C = 1,1 \quad ; \quad m = \frac{1}{2} \quad ; \quad n = \frac{1}{2} \quad \underline{\underline{(10, 13)}}$$

Hieruit volgt:

$$\beta \div v_r^{\frac{1}{2}} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}}$$

Daar volgens Einstein: $\frac{D \eta}{T} = \text{constant}$, is $D \div \frac{1}{\eta}$
als $T = \text{constant}$.

Hieruit volgt:

$$\beta \div v_r^{\frac{1}{2}} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \cdot \eta^{-\frac{1}{2}}$$

Uit grafiek 13 volgt, dat $\eta \cong \text{constant}$, dus:

$$\beta \div v_r^{\frac{1}{2}} \cdot d^{-\frac{1}{2}}$$

Van de relatieve snelheid v_r kunnen we nog iets zeggen. Op de druppel werken een rotatiesnelheid en een valsnelheid.

Voor de valsnelheid volgens de wet van Stokes, voor $Re < 1$ vinden we, (9):

voor een bolletje van 3μ :

$$v_r = \frac{400 \cdot 10}{18 \cdot 10^{-3}} (3 \cdot 10^{-6})^2 = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$$

voor een bolletje van 100μ :

$$v_r = \frac{400 \cdot 10}{18 \cdot 10^{-3}} \cdot 10^{-8} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$$

Voor de hoeksnelheid van de deeltjes mogen we bij benadering schrijven (16):

$$\left(\frac{d v}{d x} \right) = \omega \frac{R_r^2}{R_v^2}$$

$R_r = \text{straal roerder} = 0,03 \text{ m}$

$R_v = \text{straal reactor} = 0,09 \text{ m}$

Bij 800 r.p.m. vinden we voor de hoeksnelheid
 $(\omega R_T^2 \text{ d } 2 R_V^2)$:

voor een bolletje van 3μ : $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$

voor een bolletje van 100μ : $8 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$

De relatieve snelheid tussen vloeistof en druppels
 tengevolge van het uitzakken is dus van dezelfde grootte-
 orde als de omtreksnelheid. Eenvoudige voorspellingen van
 de stofoverdrachtscoëfficiënt zijn dan niet mogelijk, zodat
 een nadere confrontatie van de gemeten waarden van β met
 de theorie niet te volbrengen is.

Bekijken we verder de resultaten van een proefneming,
 dan zien we, dat de concentratie aan piperazine aan het
 einde van de proef, relatief sneller afneemt dan aan het
 begin van de proef.

Volgens berekening zou dit niet het geval moet zijn
 daar:

$$\phi_m \div \frac{\eta_2}{\eta_2 + \eta_1}, \text{ zie (14)}$$

η_1 = viscositeit van de vloeistof in de druppel.

η_2 = viscositeit van de vloeistof buiten de druppel.

Daar de viscositeit van de vloeistof in de druppel snel
 groter wordt, en de viscositeit van de vloeistof buiten de
 druppel vrijwel constant blijft, is te verwachten, dat de stof-
 overdrachtscoëfficiënt afneemt. Dat dit hier niet wordt ge-
 constateerd vindt zijn oorzaak in de hydrolyse. Aan het be-
 gin van de proef is de invloed van de hydrolyse gering, doch
 aan het einde van de proef zeker niet meer te verwaarlozen.
 Gezien de meetmethode wordt hydrolyse als polycondensatie
 geïnterpreteerd.

6.2.2. Afhankelijkheid van de omzettingssnelheid van het toerental.

Uit de grafieken 8, 9, 10, 12 en met vergelijking (2) is de stofoverdrachtscoëfficiënt berekend.

In grafiek 12 is tevens weergegeven het verband tussen de stofoverdrachtscoëfficiënt β en het toerental.

Volgens de metingen van anderen (17) is de stofoverdrachtscoëfficiënt evenredig met het toerental tot de macht 0,7 à 0,8. Dit is niet in strijd met onze waarnemingen.

6.3. Aanbevelingen.

1. De reactie niet bij 800 r.p.m., maar bij 1000 r.p.m. uitvoeren, omdat bij een hoger toerental het reactieoppervlak zich sneller instelt.
2. Continue temperatuur-meting. De temperatuur heeft namelijk een grote invloed op de protolyse constanten van piperazine.
3. Monsternamen nader bekijken. Het is de vraag of met de gevolgde methode wel alle kleine druppels zijn meegenomen voor de berekening van het oppervlak.
4. Hydrolyse snelheid in de berekening invoegen.

7. Bijlage 1.

Bepaling van de protolyse constanten van piperazine hexahydraat.

De bepaling van de protolyse constanten van piperazine is verricht door middel van titratie met zoutzuur. De reactie is gevolgd met een pH-meter.

Berekening basisformules:

$$K_{Z_2} = \frac{[P][H^+]}{[PH^+]}$$

$$[H^+] = K_{Z_2} \times \frac{[PH^+]}{[P]}$$

$$C_p = [P] + [PH^+]$$

$$\begin{aligned} C_{HCl} &= [H^+] + [PH^+] - [OH^-] \\ &= [H^+] + [PH^+] - \frac{K_w}{[OH^-]} \end{aligned}$$

$$[PH^+] = C_{HCl} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[P] = C_p - C_{HCl} - \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$K_{Z_2} = [H^+] \frac{C_p - C_{HCl} - \frac{K_w}{[H^+]}}{C_{HCl} + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

$$12 > \text{pH} > 9$$

$$K_{Z_1} = \frac{[PH^+][H^+]}{[PH_2^{++}]}$$

$$C_p = [PH^+] + [PH_2^{++}]$$

$$C_{HCl} = [H^+] + [PH^+] + 2 [PH_2^{++}] - [OH^-]$$

$$C_{HCl} = C_p = [H^+] + [PH_2^{++}]$$

$$C_p = [PH^+] + C_{HCl} - C_p - [H^+]$$

$$[PH^+] = 2 C_p - C_{HCl} + [H^+]$$

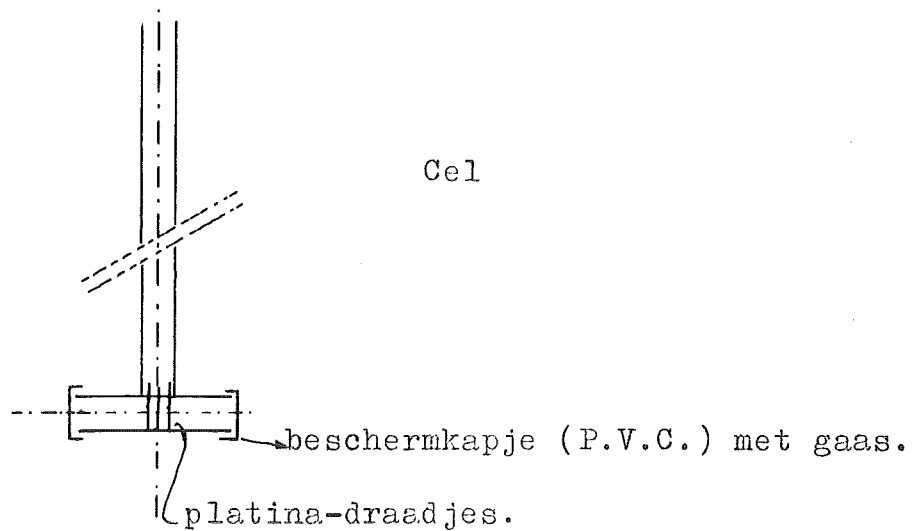
$$K_{Z_1} = [H^+] \frac{2 C_p - C_{HCl} + [H^+]}{C_{HCl} - C_p - [H^+]} \quad 6 > pH > 2$$

Uit de metingen zijn de volgende waarden verkregen:

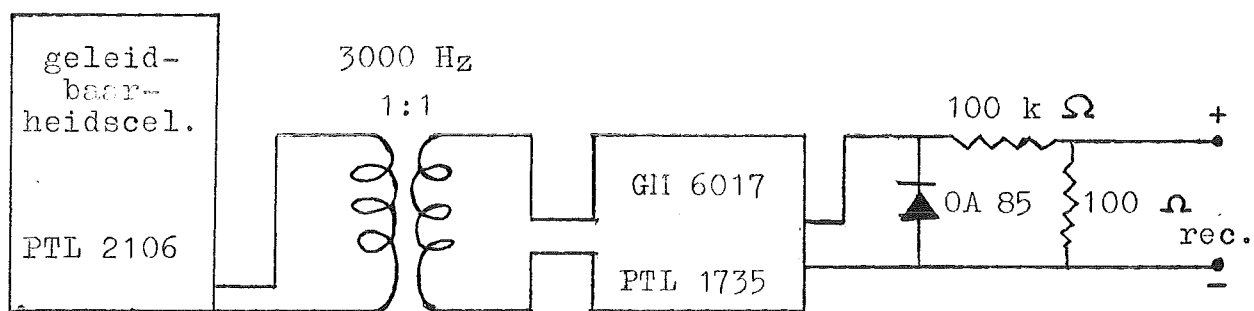
T	K_{Z_1}	K_{Z_2}
293	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$
278	---	$7,3 \cdot 10^{-11}; 8,1 \cdot 10^{-11}; 9,0 \cdot 10^{-11}$
276	$1,13 \cdot 10^{-6}; 2,16 \cdot 10^{-6}$ $1,28 \cdot 10^{-6}$	---
293	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$ (11)
288	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$ (12)

Bijlage 2.

Schakeling geleidbaarheidsmetingen.

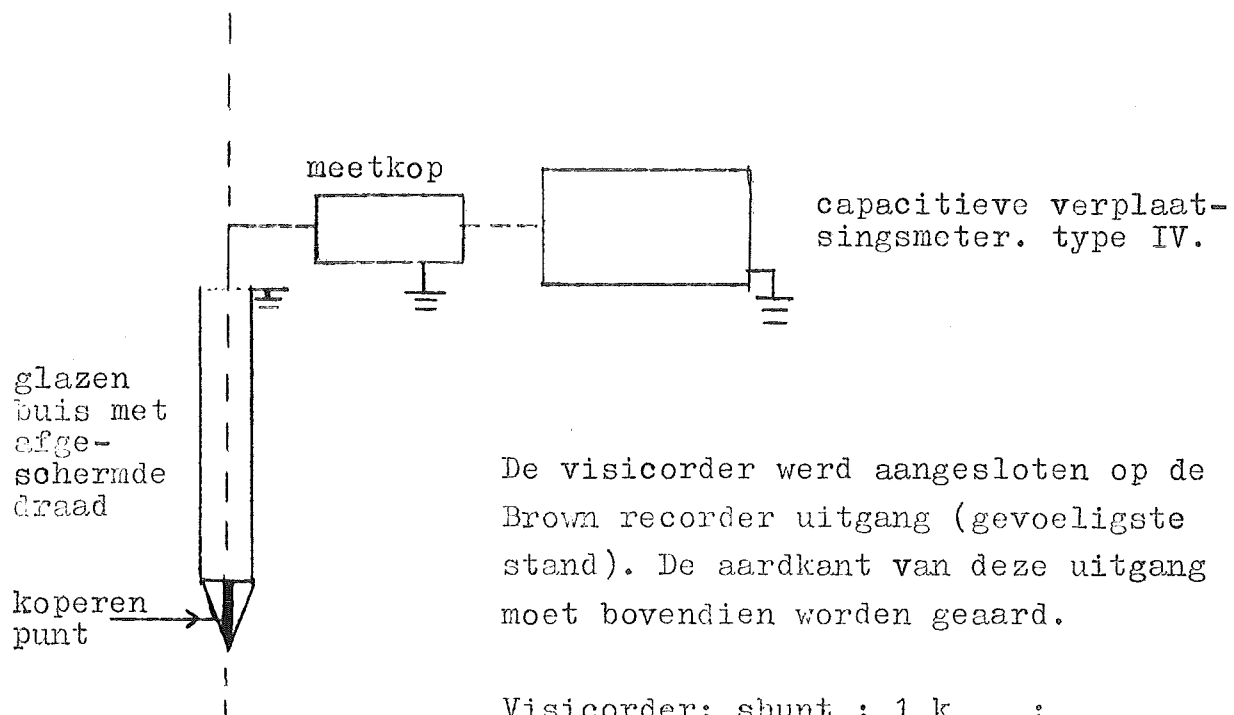


Voor beschrijving cel zie ook (18), (19).



Bijlage 3.

Schakeling capaciteitsmeting.



De visicorder werd aangesloten op de Brown recorder uitgang (gevoeligste stand). De aardkant van deze uitgang moet bovendien worden geaard.

Visicorder: shunt : 1 k ;
serie : 500

Opmerking : de vloeistof moet nog extra
via de meetkop worden geaard.

Bijlage 4.

Bepaling van het reactie-oppervlak volgens formule (3)
met behulp van TR 4 rekenmachine.

Programma TR 4 gemaakt door ir J.W.van Heuven.

```

      begin      integer  i,p;
                  real  d, delta, n, m, sn, sm, vol, f;
start:          read (d)
                  if d less 0 then go to  finish;
                  read (delta, i);
                  sn: = sm: = 0;
                  for i: = i step -1 until 1 do
      begin      read (n); n: = n * d      ↑ 2;
                  m: = n * d; sn: = sn + n; sm: = sm + m;
                  d: = d + delta
      end
                  read (vol, f, p);
                  print (6 * vol/f * sn/sm); vasko (8 , 0, p);
                  go to  start;

finish:
      end

```

Op de getalband komt achtereenvolgens:

d = kleinste diameter bolletje;

delta = verschil tussen bolletje met diameter d_1, d_2, \dots ;

i = totaal aantal gemeten diameters;

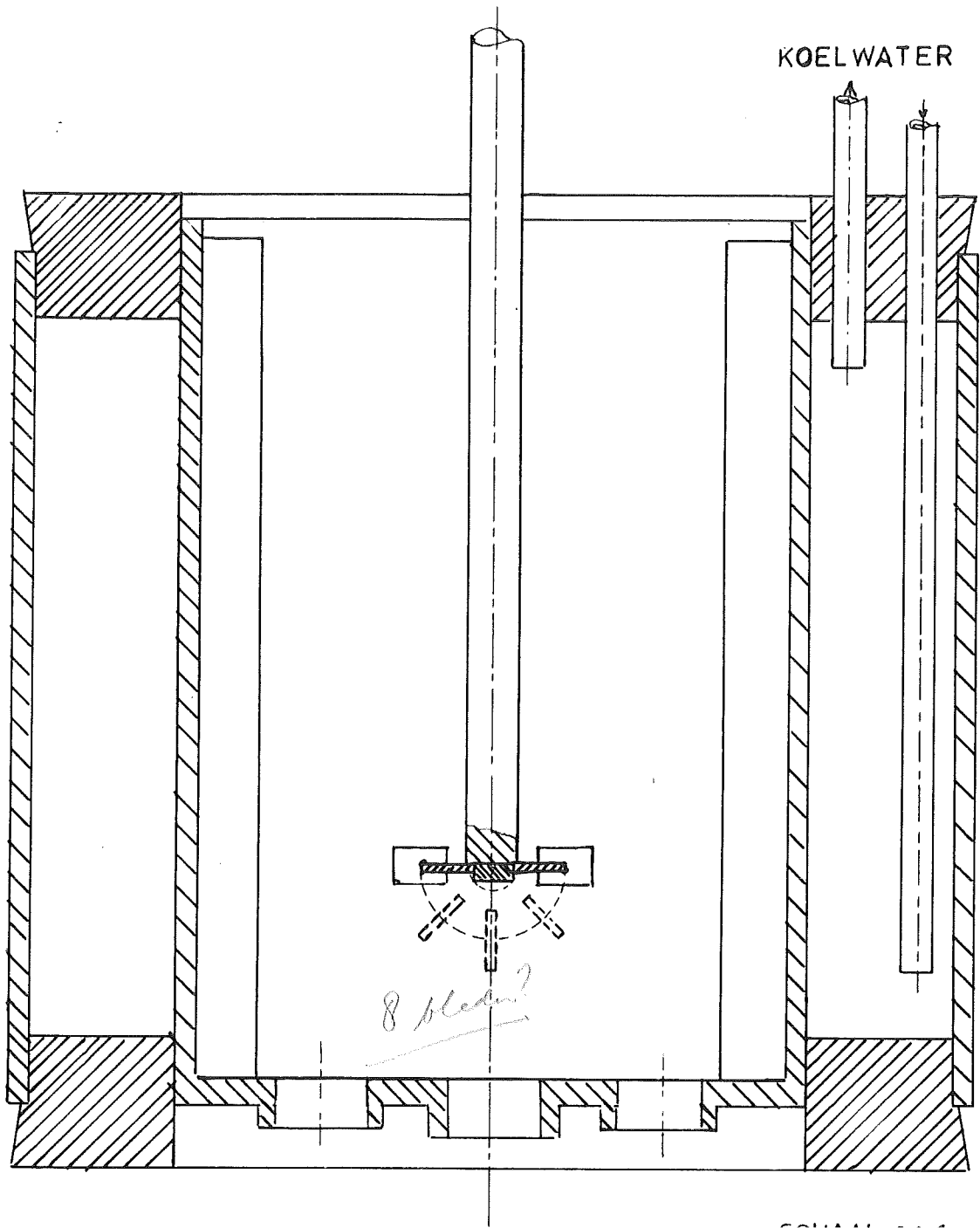
n = totaal aantal bolletjes welke een diameter d_1, d_2, \dots
hebben;

vol = volume organische fase;

f = correctiefactor;

vasko = proefnummer.

BIJLAGE 6



SCHAAL 1:1

Reactor ontwerp.

8. Waarnemingstabellen.

No proef	Conc. pip. kmol.m ⁻³	tijd (sec)	pH	C _p (kmol.m ⁻³)	r.p.m.			
25-11-1	0,1481	0	11,38	0,1373	800			
		7,06	10,72	0,1091				
		14,1	10,40	0,0848				
		21,2	10,14	0,0644				
		28,2	9,88	0,0425				
		35,3	9,65	0,0281				
		42,4	9,40	0,0176				
		49,5	9,12	0,0097				
		56,5	8,77	0,0043				
25-11-2	0,1481	0	11,42	0,1382	800			
		7,06	10,88	0,1187				
		14,1	10,47	0,0905				
		21,2	10,08	0,0577				
		28,2	9,78	0,0362				
		35,3	9,51	0,0221				
		42,4	9,20	0,0115				
		49,5	8,92	0,0064				
		25-11-3	0,1481	0		11,35	0,1366	800
7,06	10,52			0,0949				
14,1	10,08			0,0577				
21,2	9,73			0,0332				
28,2	9,41			0,0181				
35,3	9,13			0,0098				
42,4	8,87			0,0080				
25-11-4	0,1481			0	11,49	0,1396	800	
				7,06	10,86	0,1175		
		14,1	10,37	0,0824				
		21,2	10,00	0,0517				
		28,2	9,67	0,0287				
		35,3	9,35	0,0160				
		42,4	9,00	0,0074				

No proef	Conc. pip. kmol.m ⁻³	tijd (sec.)	pH	C _p (kmol.m ⁻³)	r.p.m.
30-11-1	0,0445	0	11,32	0,0408	800
		3,53	11,05	0,0381	
		7,06	10,77	0,0338	
		10,59	10,57	0,0287	
		14,1	10,43	0,0259	
		17,6	10,29	0,0227	
		21,2	10,19	0,0205	
		24,7	10,05	0,0166	
		28,2	9,96	0,0145	
		35,3	9,72	0,0117	
		42,4	9,40	0,0052	
		49,5	8,80	0,0009	
30-11-2	0,0445	0	11,35	0,0410	800
		3,53	11,10	0,0388	
		7,06	10,90	0,0340	
		10,59	10,71	0,0326	
		14,1	10,55	0,0234	
		17,6	10,40	0,0255	
		21,2	10,25	0,0217	
		24,7	10,14	0,0189	
		28,2	10,00	0,0155	
		35,3	9,75	0,0103	
		42,4	9,49	0,0064	
		49,5	9,22	0,0036	
30-11-3	0,0445	0	11,53	0,0417	800
		3,53	11,15	0,0393	
		7,06	10,83	0,0349	
		10,59	10,54	0,0289	
		14,1	10,32	0,0234	
		17,6	10,08	0,0174	
		21,2	9,89	0,0130	
		24,7	9,70	0,0094	
		28,2	9,44	0,0058	
		35,3	9,06	0,0022	

No proef	Conc. pip. kmol.m ⁻³	tijd (sec.)	pH	C _p (kmol.m ⁻³)	r.p.m.
30-11-4	0,0445	0	11,56	0,0423	800
		3,53	11,07	0,0384	
		7,06	10,86	0,0359	
		10,59	10,56	0,0293	
		14,1	10,36	0,0245	
		17,6	10,14	0,0188	
		21,2	9,95	0,0145	
		24,7	9,76	0,0104	
		28,2	9,58	0,0076	
		35,3	9,27	0,0051	
		42,4	8,94	0,0022	
03-12-1	0,1056	0	11,56	0,0976	800
		7,06	11,11	0,0922	
		14,1	10,79	0,0810	
		21,2	10,55	0,0691	
		28,2	10,33	0,0563	
		35,3	10,13	0,0442	
		42,4	9,92	0,0352	
		49,5	9,70	0,0302	
03-12-2	0,1056	0	11,56	0,1005	800
		3,53	11,26	0,0957	
		7,06	10,93	0,0866	
		10,59	10,69	0,0765	
		14,1	10,50	0,0679	
		17,6	10,30	0,0543	
		21,2	10,15	0,0454	
		24,7	10,01	0,0372	
		28,2	9,85	0,0290	
		35,3	9,57	0,0154	
		42,4	9,25	0,0091	
49,5	8,97	0,0054			

No proef	Conc. pip. ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	tijd (sec.)	pH	C_p ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	r.p.m.
03-12-3	0,1056	0	11,50	0,1000	800
		3,53	11,17	0,0924	
		7,06	10,83	0,0785	
		10,59	10,57	0,0703	
		14,1	10,33	0,0560	
		17,6	10,12	0,0460	
		21,2	9,94	0,0335	
		24,7	9,78	0,0257	
		28,2	9,61;	0,0188	
		35,3	9,24	0,0089	
		42,4	8,85	0,0038	
03-12-4	0,1056	0	11,35	0,0975	800
		3,53	10,98	0,0883	
		7,06	10,72	0,0778	
		10,59	10,49	0,0657	
		14,1	10,28	0,0532	
		17,6	10,09	0,0418	
		21,2	9,89	0,0310	
		24,7	9,73	0,0235	
		28,2	9,55	0,0168	
		35,3	9,20	0,0081	
		42,4	8,88	0,0041	
04-12-1	0,0696	0	11,35	0,0643	800
		3,53	11,13	0,0612	
		7,06	10,81	0,0539	
		10,59	10,55	0,0455	
		14,1	10,30	0,0358	
		17,6	10,05	0,0260	
		21,2	9,81	0,0184	
		24,7	9,57	0,0115	
		28,2	9,35	0,0074	
		35,3	8,90	0,0028	

No proef	Conc. pip. (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
04-12-2	0,0696	0	10,96	0,0575	800
		3,53	10,85	0,0546	
		7,06	10,69	0,0504	
		10,59	10,57	0,0462	
		14,1	10,46	0,0422	
		17,6	10,33	0,0371	
		21,2	10,22	0,0324	
		24,7	10,10	0,0278	
		28,2	9,95	0,0226	
		35,3	9,64	0,0136	
		42,4	9,32	0,0070	
		49,5	8,94	0,0031	
04-12-3	0,0696	0	11,16	0,0616	
		3,53	10,94	0,0573	
		7,06	10,70	0,0506	
		10,59	10,50	0,0437	
		14,1	10,34	0,0378	
		17,6	10,17	0,0307	
		21,2	10,00	0,0242	
		24,7	9,85	0,0197	
		28,2	9,66	0,0136	
		35,3	9,36	0,0076	
		42,4	9,02	0,0038	
		04-12-4	0,0696	0	11,53
3,53	11,21			0,0650	
7,06	10,92			0,0568	
10,59	10,67			0,0497	
14,1	10,45			0,0418	
17,6	10,29			0,0355	
21,2	10,13			0,0291	
24,7	9,97			0,0231	
28,2	9,79			0,0172	
35,3	9,44			0,0089	
42,4	8,99			0,0035	

No proef	Conc.pip. (kmol.m^{-3})	Conc.iso (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
08-12-1	0,0577	2,30	0	11,35	0,0532	800
			3,53	11,07	0,0498	
			7,06	10,81	0,0447	
			10,59	10,57	0,0383	
			14,1	10,38	0,0323	
			17,6	10,25	0,0280	
			21,2	10,11	0,0242	
			24,7	10,00	0,0200	
			28,2	9,88	0,0167	
			31,8	9,76	0,0135	
			35,3	9,59	0,0099	
			42,4	9,22	0,0047	
			08-12-2	0,0577	2,30	
3,53	11,26	0,0523				
7,06	11,02	0,0489				
10,59	10,81	0,0446				
14,1	10,64	0,0403				
17,6	10,46	0,0349				
21,2	10,28	0,0291				
24,7	10,14	0,0244				
28,2	10,00	0,0200				
35,3	9,75	0,0133				
42,4	9,46	0,0077				
49,5	9,14	0,0039				
08-12-3	0,0577	2,30				0
			3,53	11,20	0,0514	
			7,06	10,97	0,0481	
			10,59	10,79	0,0442	
			14,1	10,64	0,0403	
			17,6	10,47	0,0353	
			21,2	10,33	0,0307	
			24,7	10,25	0,0280	
			28,2	10,10	0,0232	
			31,8	9,98	0,0195	
			35,3	9,85	0,0164	
			42,4	9,59	0,0099	
			49,5	9,32	0,0058	
56,5	9,03	0,0031				

No proef	Conc.pip. (kmol.m^{-3})	Conc.iso (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
08-12-4	0,0577	2,30	0	11,35	0,0532	800
			3,53	11,07	0,0498	
			7,06	10,72	0,0425	
			10,59	10,62	0,0398	
			14,1	10,42	0,0337	
			17,6	10,26	0,0284	
			21,2	10,13	0,0242	
			24,7	9,98	0,0195	
			28,2	9,82	0,0151	
			31,8	9,63	0,0107	
			35,3	9,45	0,0075	
			42,4	9,04	0,0032	
08-12-5	0,0577	1,68	0	11,10	0,0503	800
			3,53	10,92	0,0472	
			7,06	10,68	0,0414	
			10,59	10,47	0,0353	
			14,1	10,28	0,0291	
			17,6	10,09	0,0228	
			21,2	9,91	0,0175	
			24,7	9,70	0,0121	
			28,2	9,49	0,0082	
			35,3	9,12	0,0038	
08-12-6	0,0577	1,68	0	11,50	0,0545	800
			3,53	11,20	0,0515	
			7,06	10,88	0,0457	
			10,59	10,64	0,0403	
			14,1	10,44	0,0343	
			17,6	10,25	0,0280	
			21,2	10,06	0,0219	
			24,7	9,91	0,0176	
			28,2	9,74	0,0131	
			31,8	9,55	0,0092	
			35,3	9,37	0,0064	
			42,4	8,87	0,0022	

No proef	Conc. pip. (kmol.m^{-3})	Conc. iso (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
08-12-7	0,0577	1,68	0	11,29	0,0527	800
			7,06	11,09	0,0501	
			14,1	10,80	0,0444	
			21,2	10,51	0,0365	
			28,2	10,16	0,0251	
			35,3	9,77	0,0138	
			42,4	9,23	0,0057	
			49,5	8,86	0,0023	
08-12-8	0,0577	1,68	0	11,29	0,0527	800
			3,53	11,08	0,0499	
			7,06	10,85	0,0455	
			10,59	10,68	0,0414	
			14,1	10,50	0,0362	
			17,6	10,33	0,0306	
			21,2	10,21	0,0267	
			24,7	10,05	0,0215	
			28,2	9,95	0,0185	
			31,8	9,82	0,0150	
			35,3	9,71	0,0121	
			42,4	9,50	0,0083	
			49,5	9,26	0,0051	
56,5	8,96	0,0021				

No proef	Conc.pip. (kmol.m^{-3})	Conc.iso (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
08-12-9	0,0577	1,46	0	11,52	0,0541	800
			3,53	11,14	0,0508	
			7,06	10,98	0,0482	
			10,59	10,80	0,0445	
			14,1	10,64	0,0404	
			17,6	10,48	0,0356	
			21,2	10,33	0,0307	
			24,7	10,17	0,0254	
			28,2	10,00	0,0200	
			31,8	9,84	0,0161	
			35,3	9,69	0,0120	
			42,4	9,36	0,0063	
			49,5	9,03	0,0031	
08-12-10	0,0577	1,46	0	11,07	0,0498	800
			7,06	10,57	0,0384	
			14,1	10,05	0,0215	
			21,2	9,43	0,0072	
			28,2	8,86	0,0023	
08-12-11	0,0577	1,46	0	11,08	0,0498	800
			3,53	10,89	0,0465	
			7,06	10,65	0,0406	
			10,59	10,40	0,0330	
			14,1	10,21	0,0268	
			17,6	10,04	0,0212	
			21,2	9,86	0,0161	
			24,7	9,67	0,0115	
			28,2	9,50	0,0083	
35,3	9,07	0,0034				

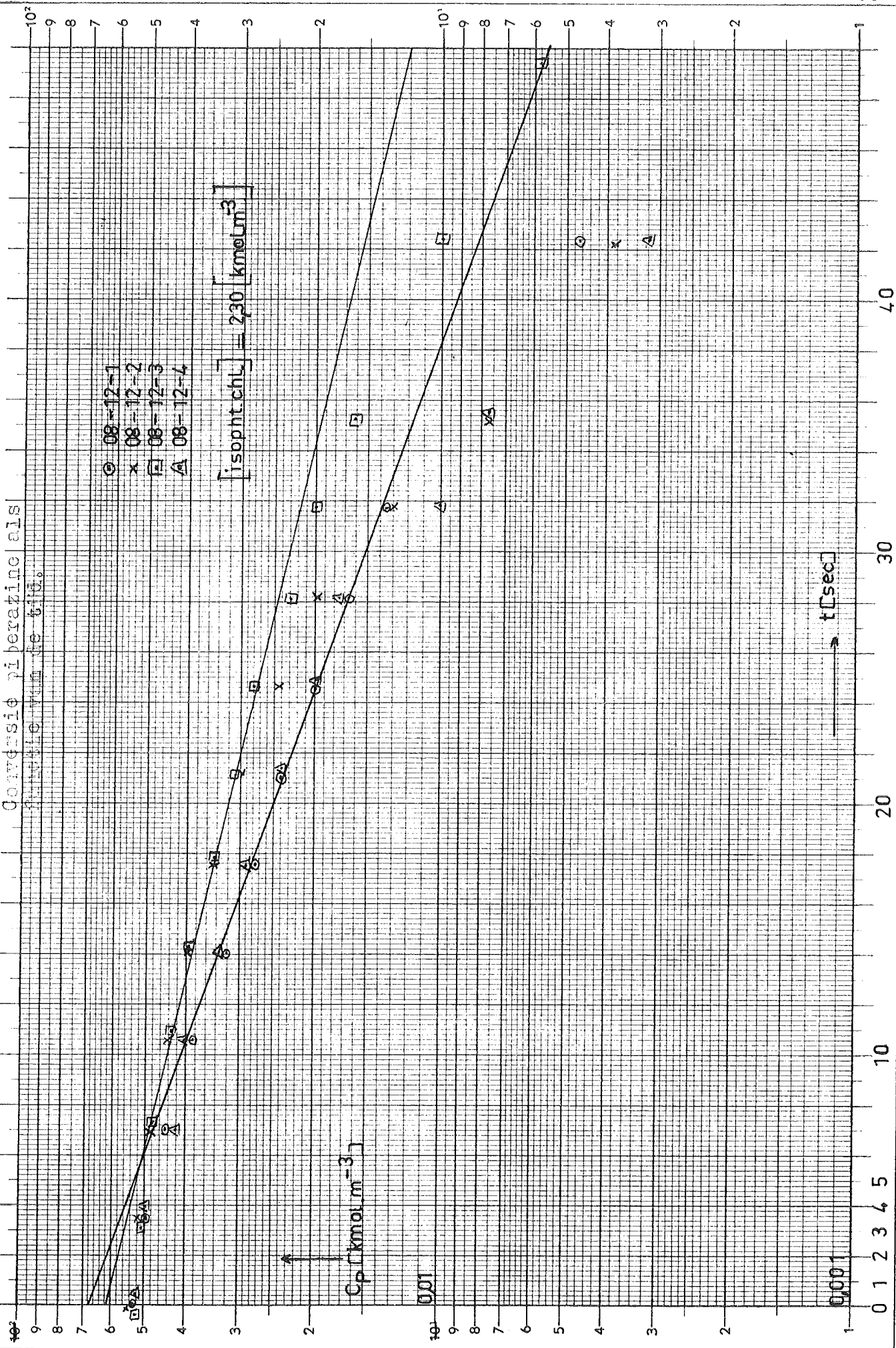
No proef	Conc. pip. ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	tijd (sec.)	pH	C_p ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	r.p.m.
14-12-1	0,0460	0	11,10	0,0401	1200
		1,76	10,82	0,0359	
		3,53	10,59	0,0310	
		5,29	10,41	0,0266	
		7,06	10,25	0,0224	
		8,82	10,13	0,0193	
		10,59	10,00	0,0160	
		12,35	9,87	0,0131	
		14,11	9,78	0,0112	
		15,87	9,65	0,0089	
		17,63	9,51	0,0068	
		19,39	9,35	0,0049	
		21,2	9,15	0,0032	
14-12-2	0,0460	0	11,14	0,0405	1200
		1,76	11,04	0,0393	
		3,53	10,61	0,0315	
		5,29	10,42	0,0268	
		7,06	10,25	0,0224	
		8,82	10,10	0,0185	
		10,59	9,97	0,0153	
		12,35	9,82	0,0120	
		14,11	9,67	0,0092	
14-12-3	0,0460	0	11,05	0,0394	1200
		1,76	10,79	0,0352	
		3,53	10,55	0,0301	
		5,29	10,33	0,0245	
		7,06	10,14	0,0195	
		8,82	9,95	0,0148	
		10,59	9,77	0,0110	
		12,35	9,56	0,0075	

No proef	Conc. pip. (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r.p.m.
14-12-4	0,0460	0	11,02	0,0391	1200
		1,76	10,80	0,0355	
		3,53	10,54	0,0298	
		5,29	10,32	0,0243	
		7,06	10,14	0,0195	
		8,82	9,95	0,0149	
		10,59	9,77	0,0110	
		12,35	9,58	0,0078	
14-12-5	0,0460	0	11,23	0,0414	
		3,53	10,72	0,0339	
		7,06	10,41	0,0266	
		10,59	10,21	0,0213	
		14,1	10,04	0,0170	
		17,6	9,85	0,0126	
		21,2	9,65	0,0089	
		24,7	9,43	0,0058	
14-12-6	0,0460	0	11,17	0,0403	
		3,53	10,77	0,0349	
		7,06	10,40	0,0264	
		10,59	10,15	0,0198	
		14,1	9,93	0,0144	
		17,6	9,70	0,0097	
		21,2	9,46	0,0061	

No proef	Conc. pip. (kmol.m^{-3})	tijd (sec.)	pH	C_p (kmol.m^{-3})	r. p. m.
14-12-7	0,0460	0	11,24	0,0415	1000
		3,53	10,76	0,0347	
		7,06	10,43	0,0293	
		10,59	10,19	0,0208	
		14,1	9,98	0,0155	
		17,6	9,76	0,0108	
		21,2	9,51	0,0068	
		24,7	9,24	0,0029	
14-12-8	0,0460	0	10,92	0,0376	1000
		3,53	10,58	0,0308	
		7,06	10,26	0,0226	
		10,59	10,02	0,0165	
		14,1	9,72	0,0100	
		17,6	9,46	0,0061	
		21,2	9,19	0,0037	
16-12-1	0,0460	0	11,15	0,0405	1400
		1,76	10,76	0,0346	
		3,53	10,42	0,0268	
		5,29	10,14	0,0195	
		7,06	9,91	0,0139	
		8,82	9,70	0,0097	
		10,59	9,47	0,0056	
		12,35	9,17	0,0034	

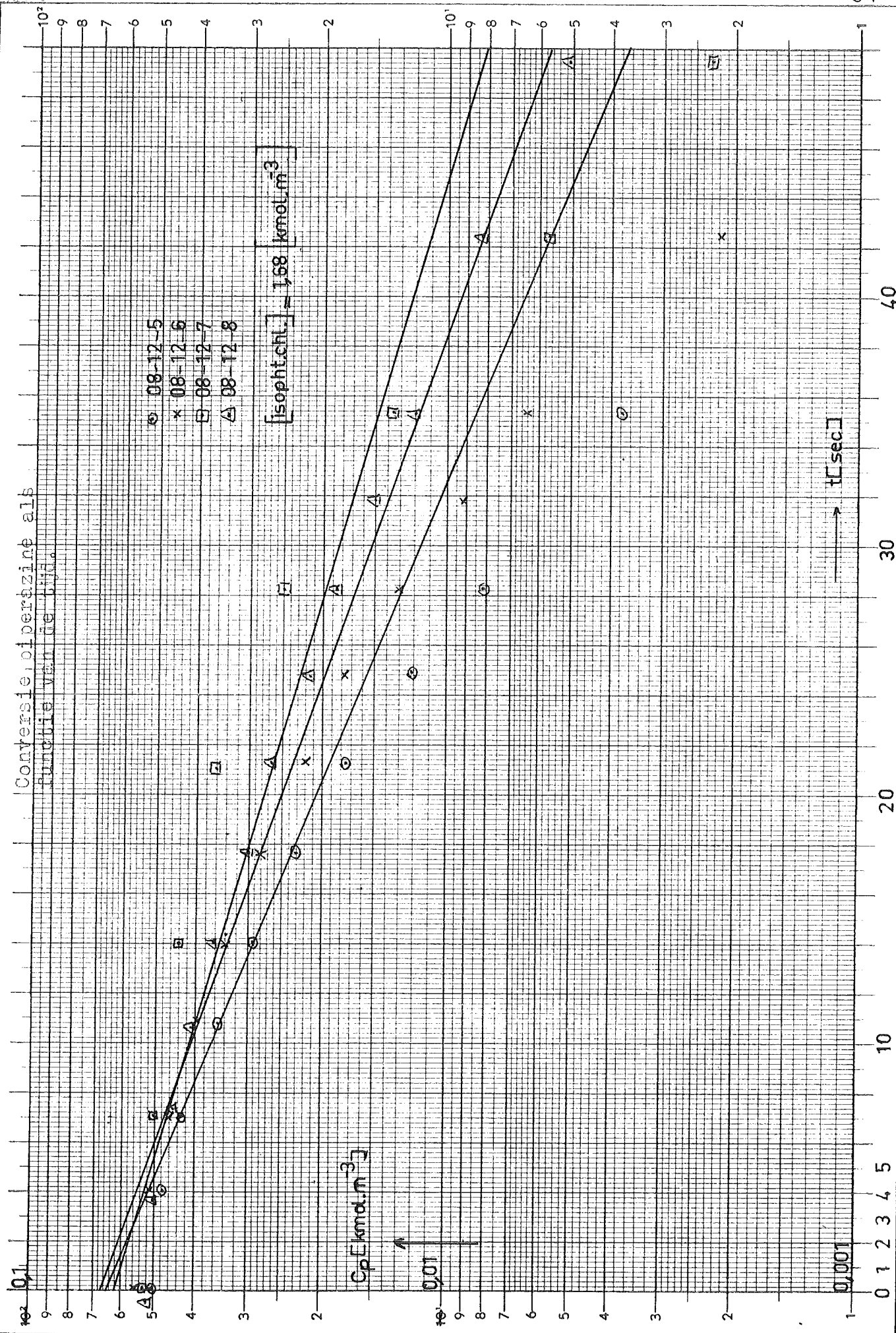
No proef	Conc. pip. ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	tijd (sec.)	pH	C_p ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	r.p.m.
16-12-2	0,0460	0	11,02	0,0390	1400
		1,76	10,61	0,0315	
		3,53	10,32	0,0242	
		5,29	10,04	0,0170	
		7,06	9,80	0,0116	
		8,82	9,57	0,0076	
		10,59	9,29	0,0043	
16-12-3	0,0460	0	10,86	0,0344	1400
		1,76	10,57	0,0297	
		3,53	10,28	0,0232	
		5,29	10,03	0,0167	
		7,06	9,76	0,0108	
		8,82	9,50	0,0066	
		10,59	9,15	0,0032	
16-12-4	0,0460	0	10,86	0,0344	1400
		1,76	10,53	0,0296	
		3,53	10,23	0,0219	
		5,29	9,97	0,0153	
		7,06	9,73	0,0105	
		8,82	9,47	0,0063	
		10,59	9,10	0,0029	

Conversie piperazine als
functie van de tijd.



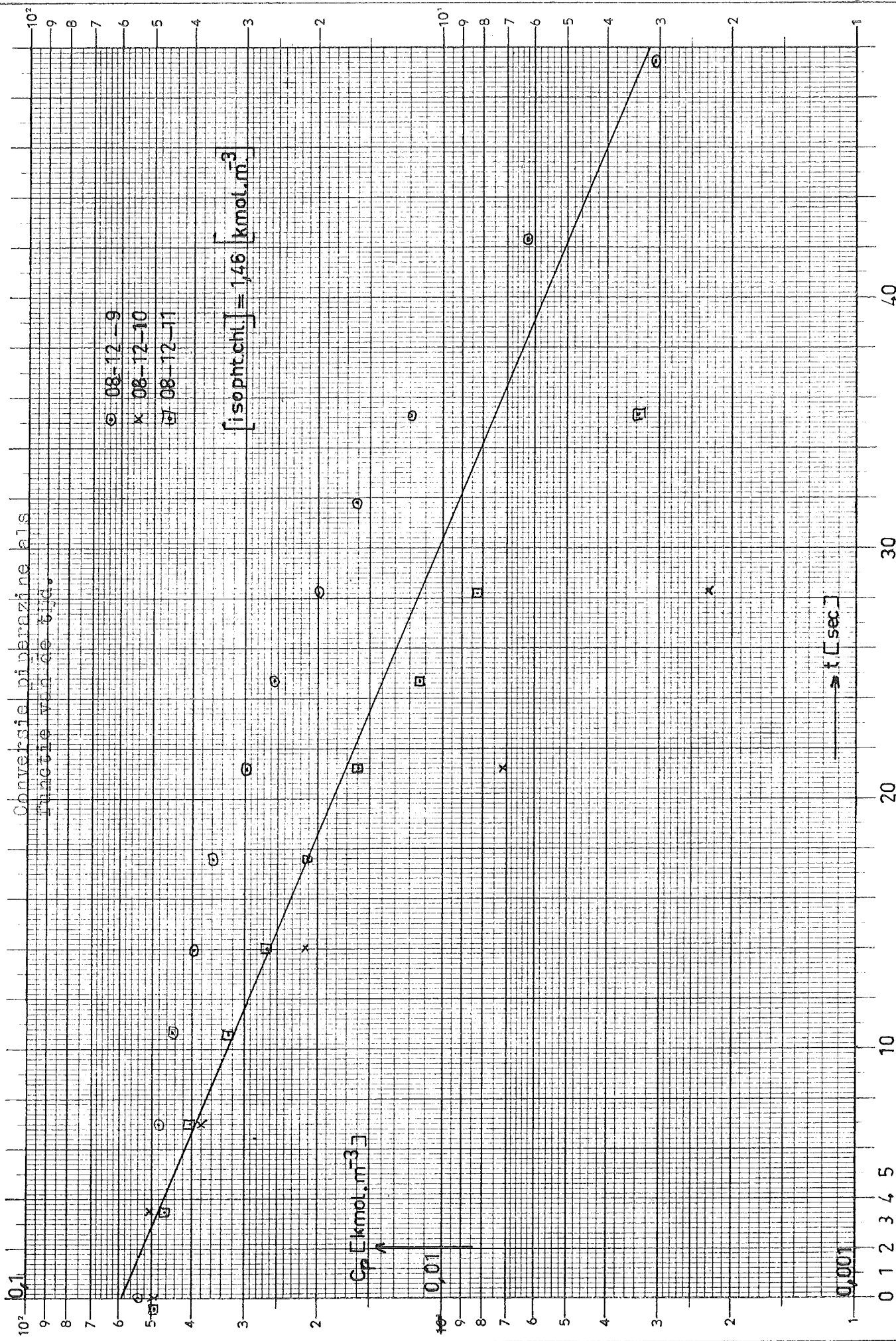
GRAFIEK 1

Conversie piperazine als
functie van de tijd.

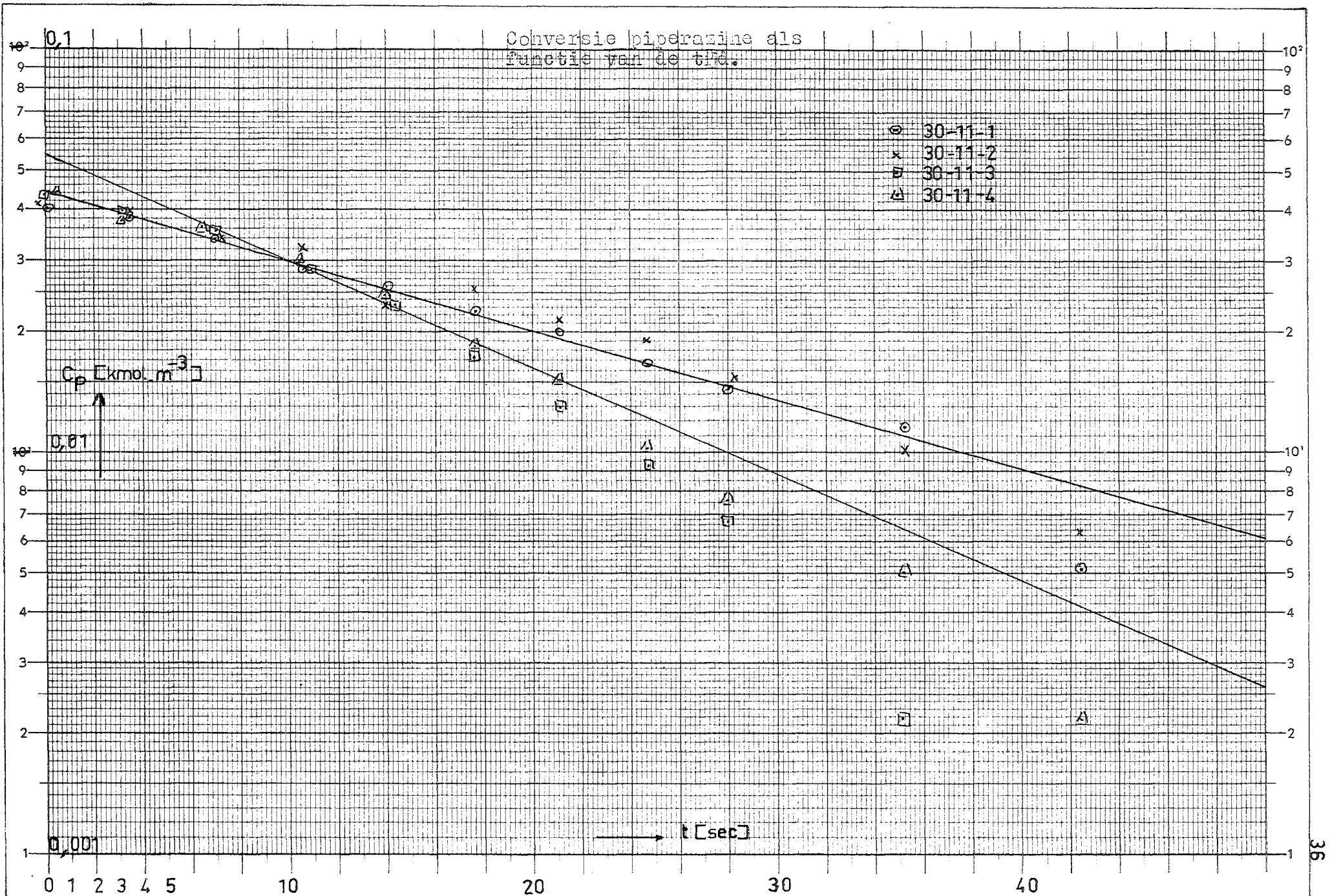


GRAFIEK 2

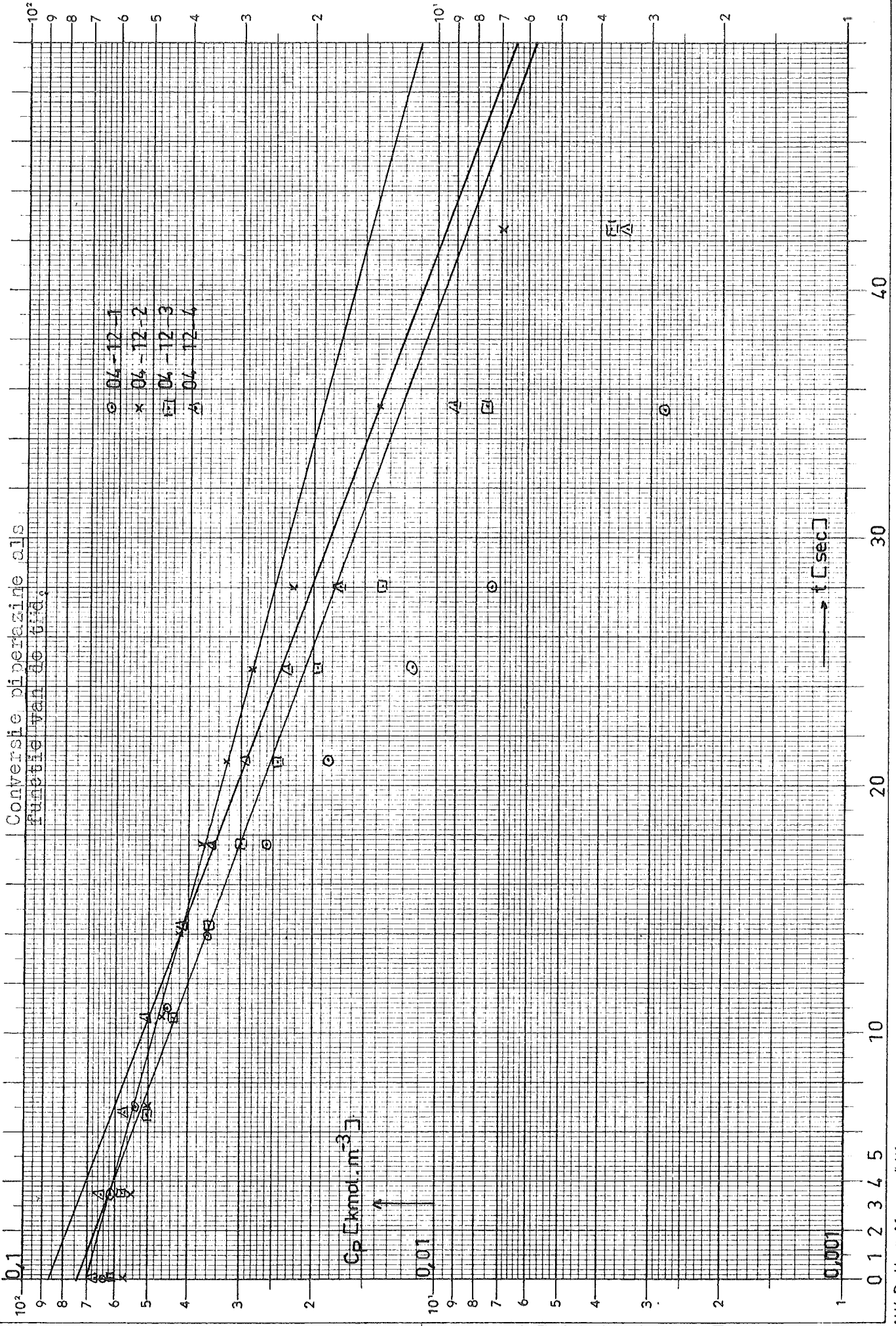
Conversie piperazine als
functie van de tijd.



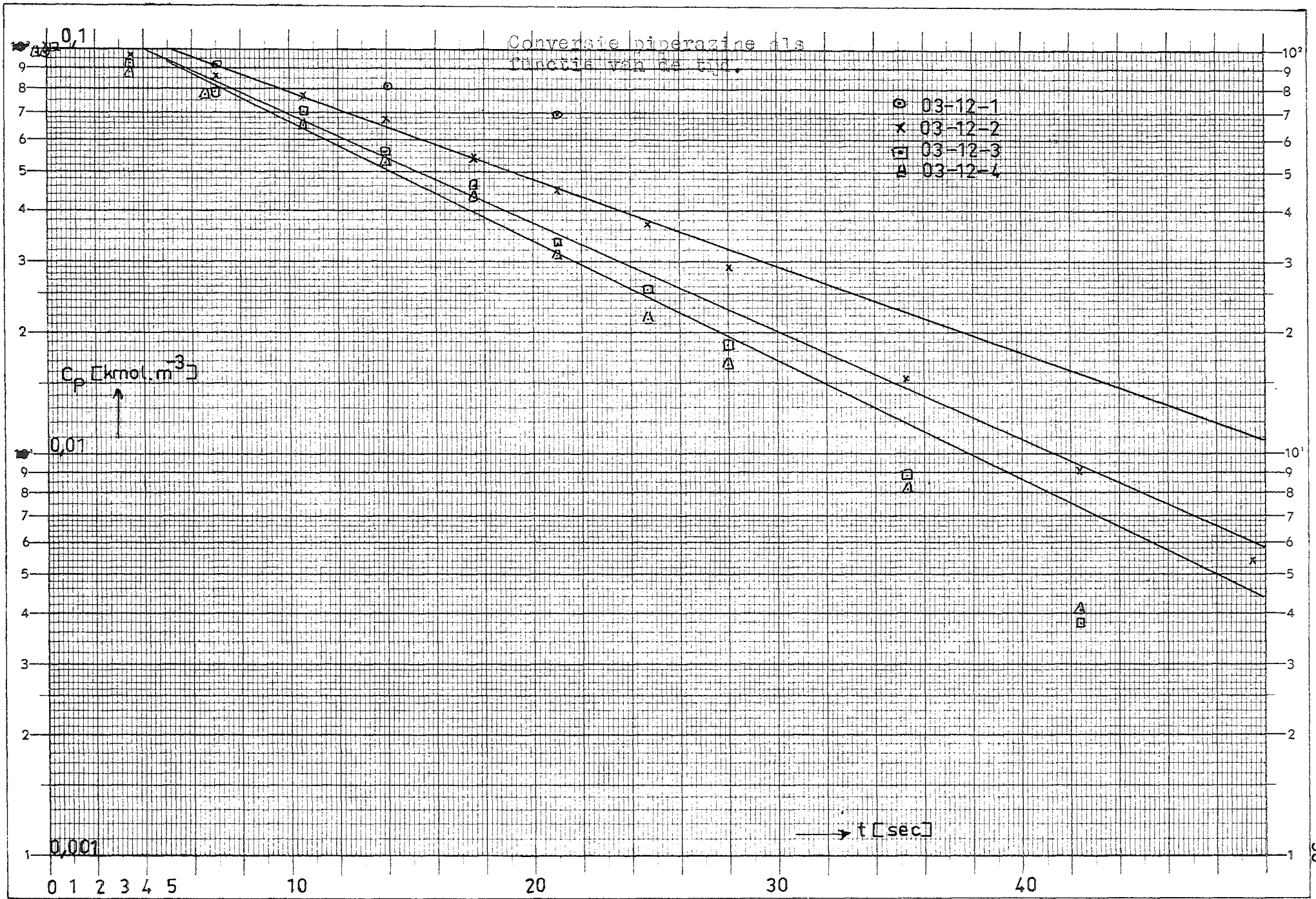
GRAFIEK 3

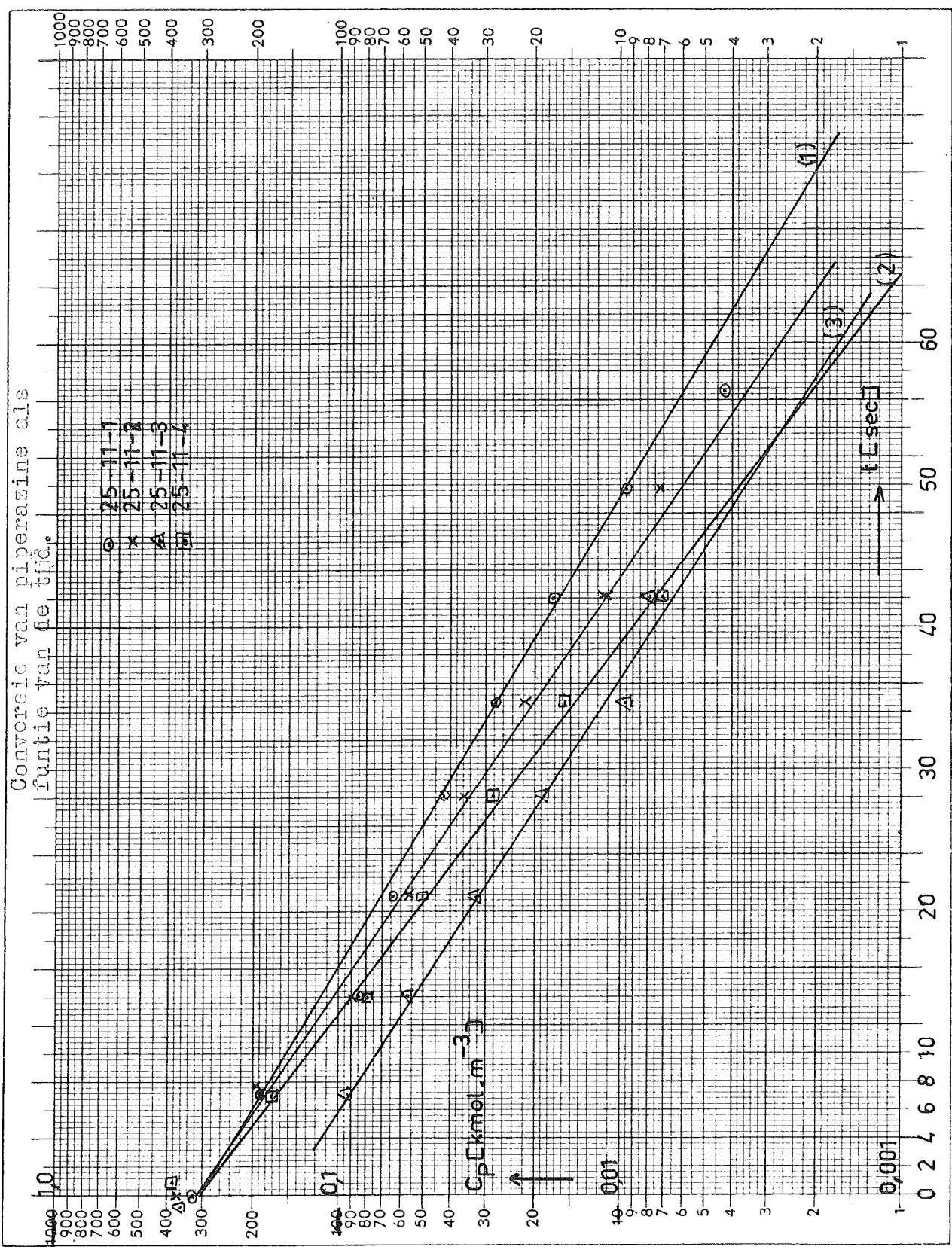


Conversie piperazine als
functie van de tijd.



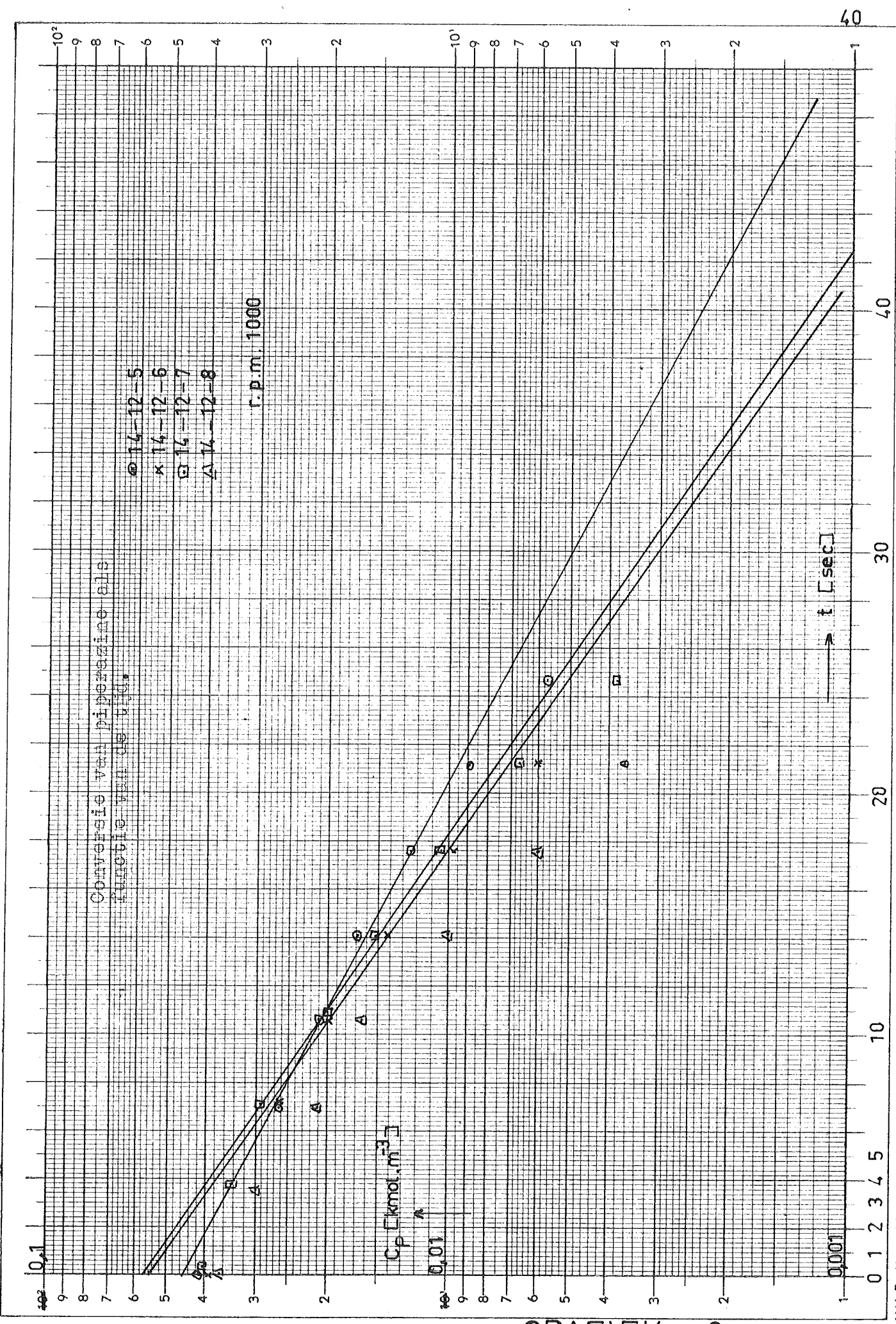
GRAFIEK 5



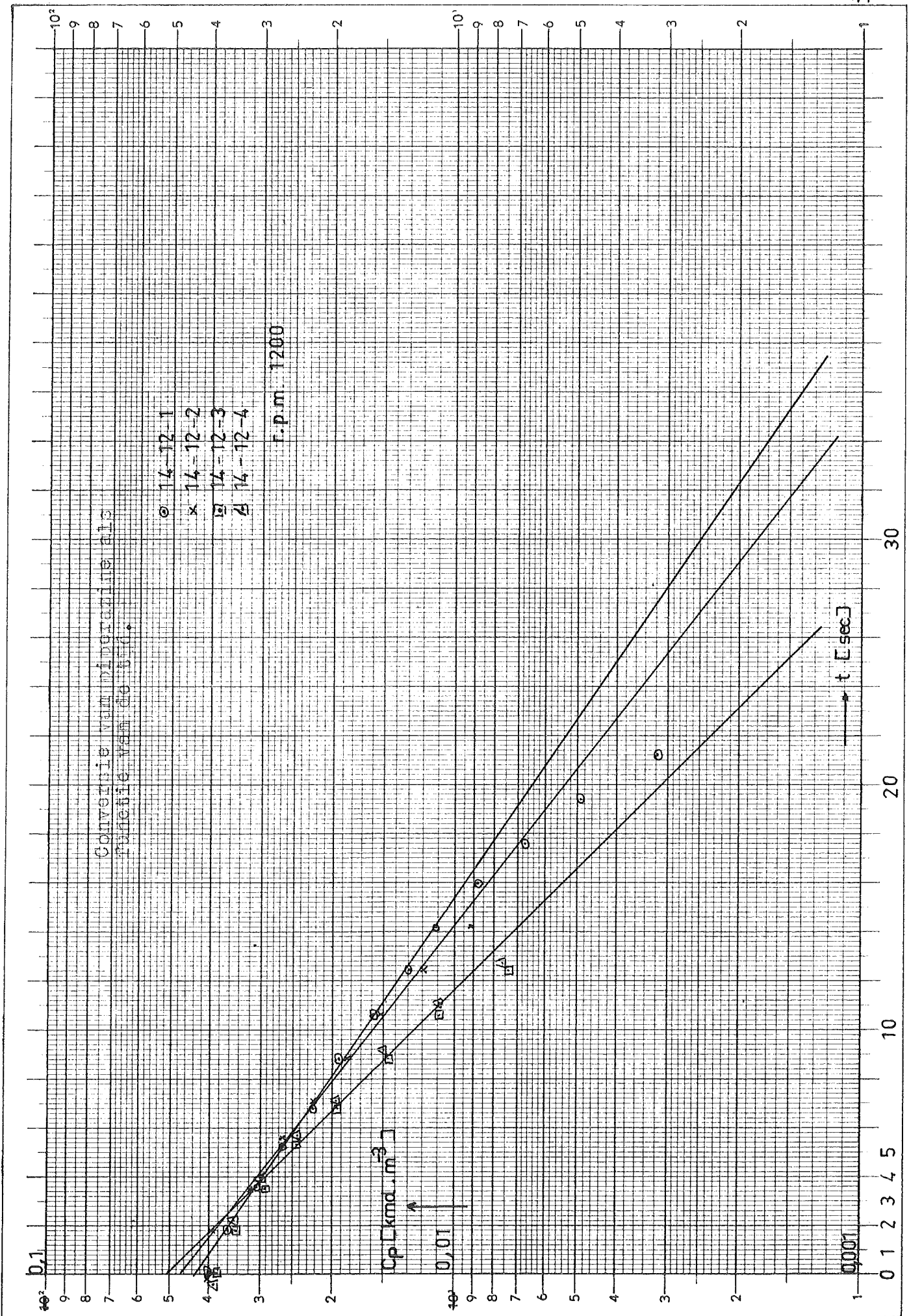


No. 32 N.V. Drukkerij „Mercurius“ Wormerveer X-as verdeeld in mm. Y-as log. verdeeld 1·10³ Eenheid 50 mm.

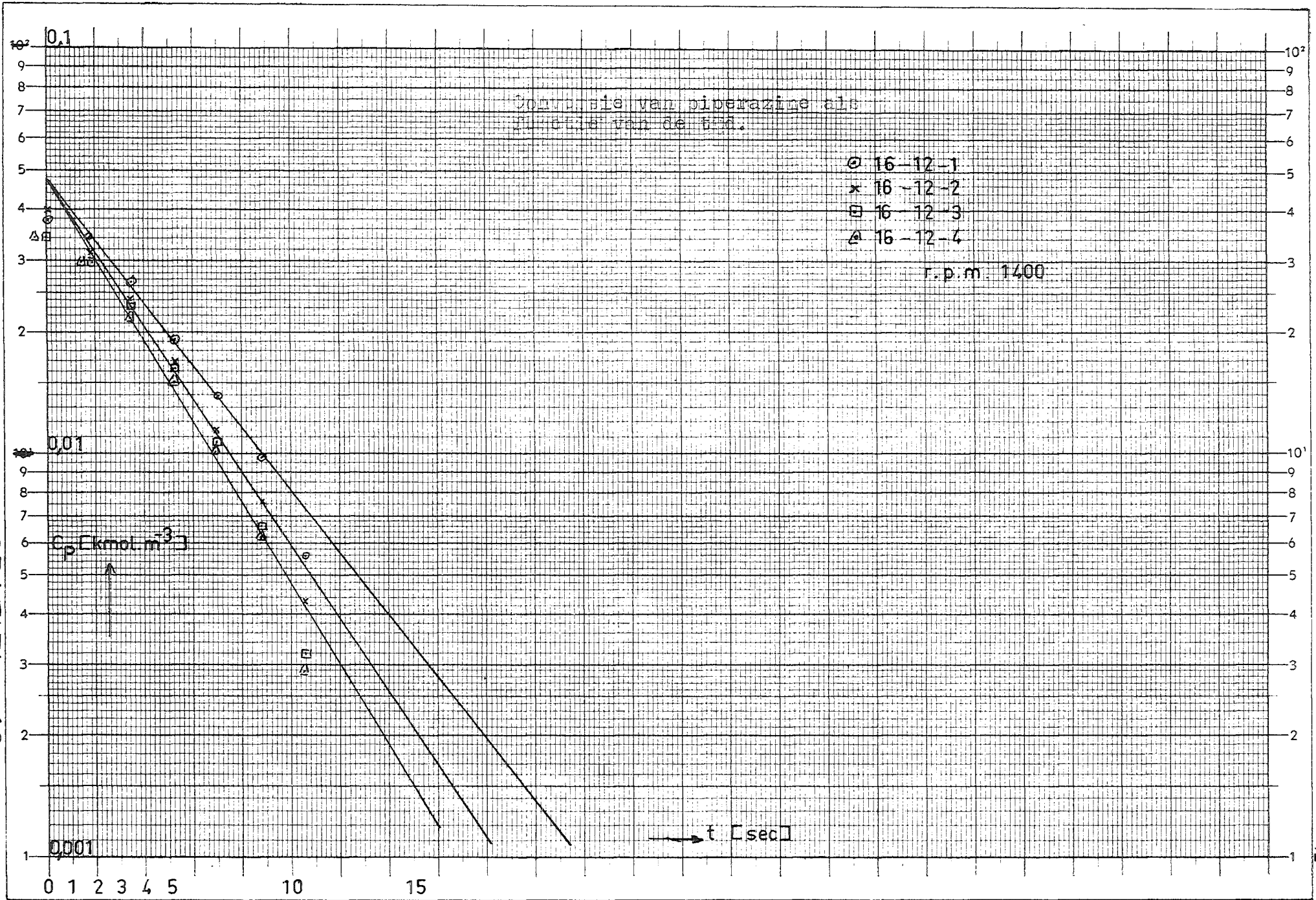
GRAFIEK 7

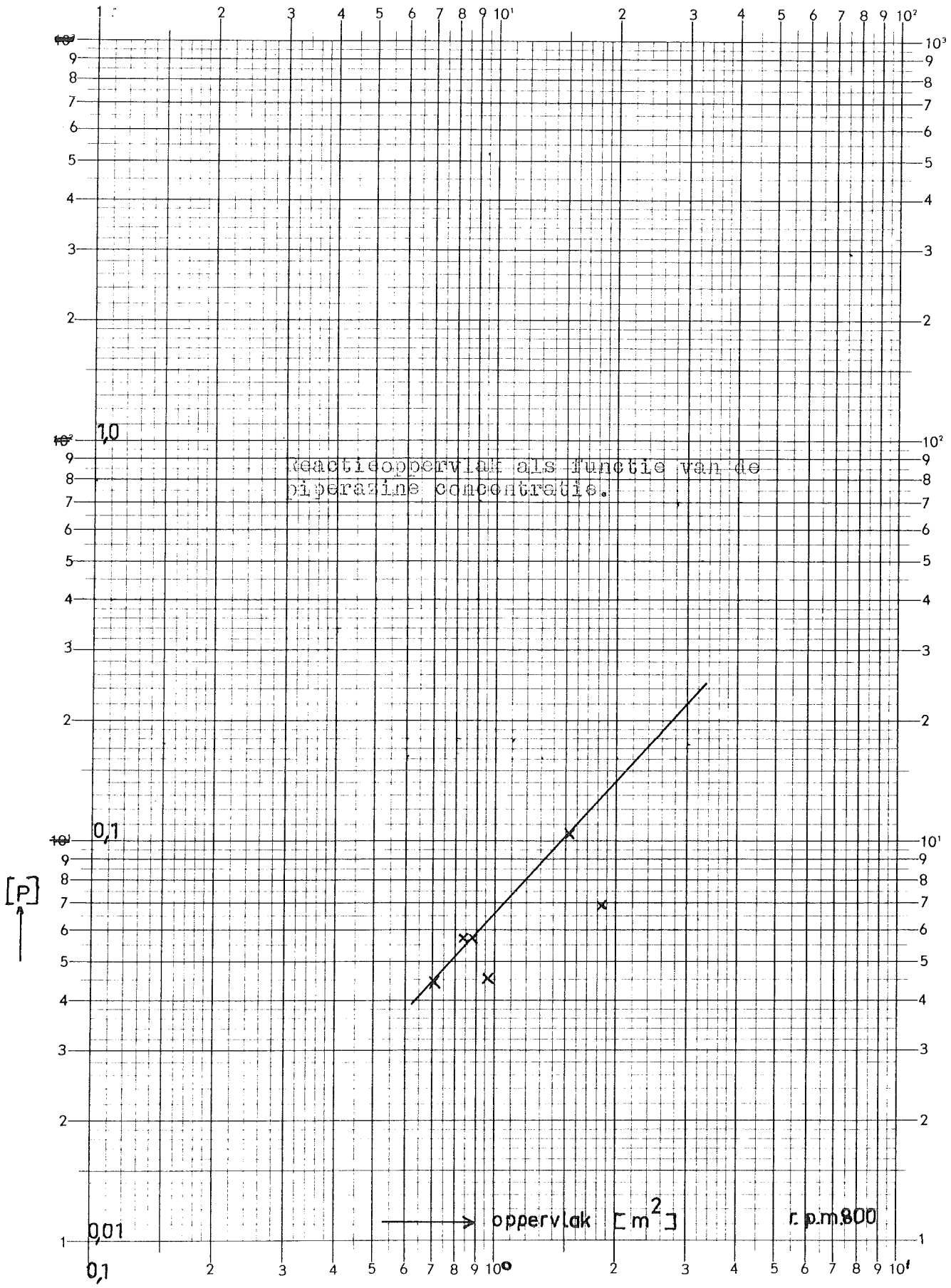


GRAFIEK 8

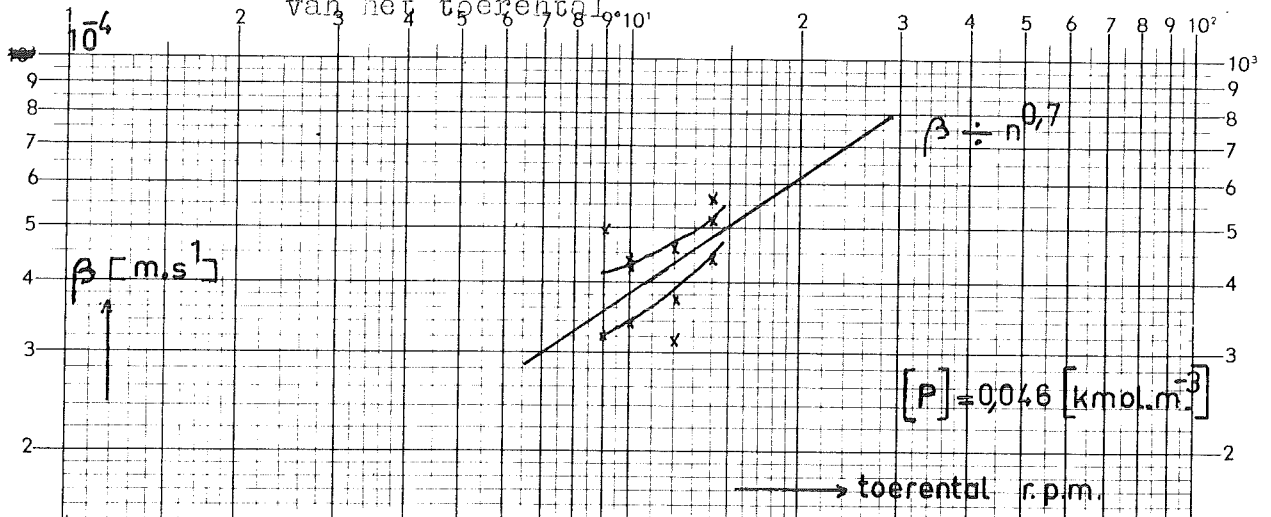


GRAFIEK 9

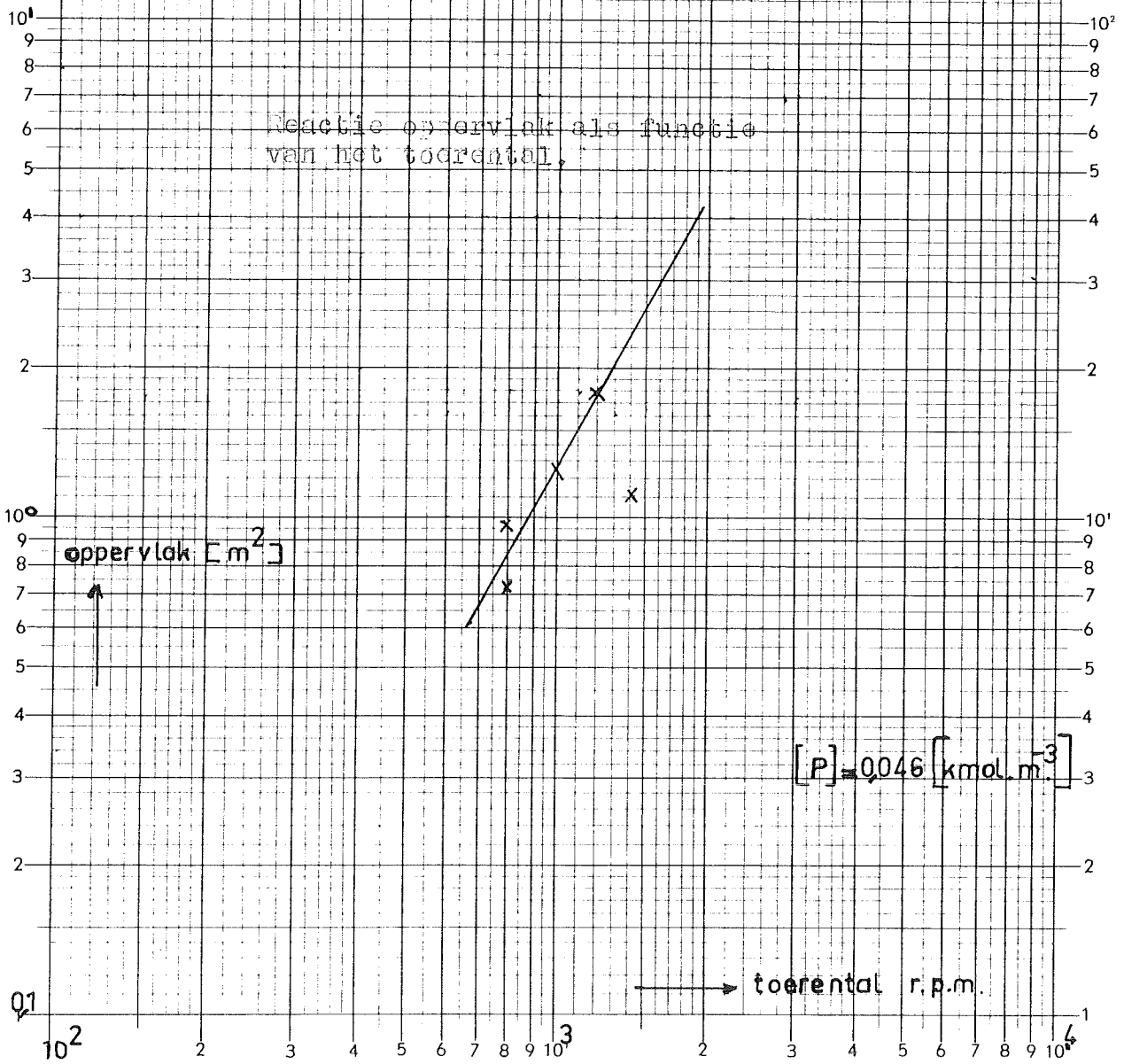




Stofoverdrachtscoefficient als functie van het toerental



Reactie oppervlakt als functie van het toerental



GRAFIEK 13

Viscositeit van waterige piperazine
oplossingen als functie van de
piperazine concentratie.

 $10,5 \times 10^{-6}$  η m/s $10,0 \times 10^{-6}$ $9,5 \times 10^{-6}$

0,00

[P]

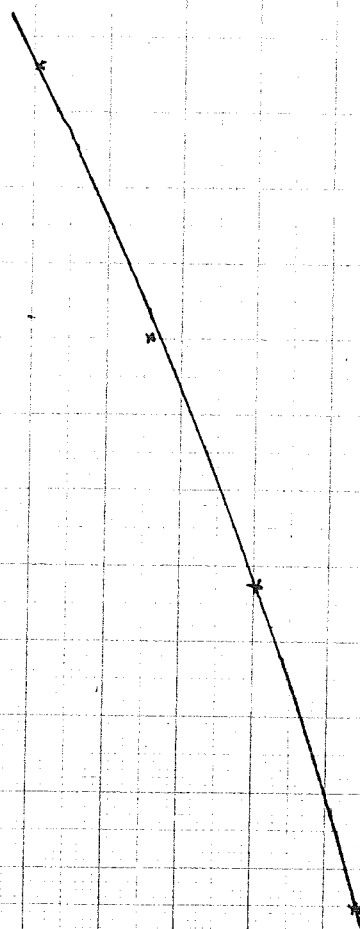


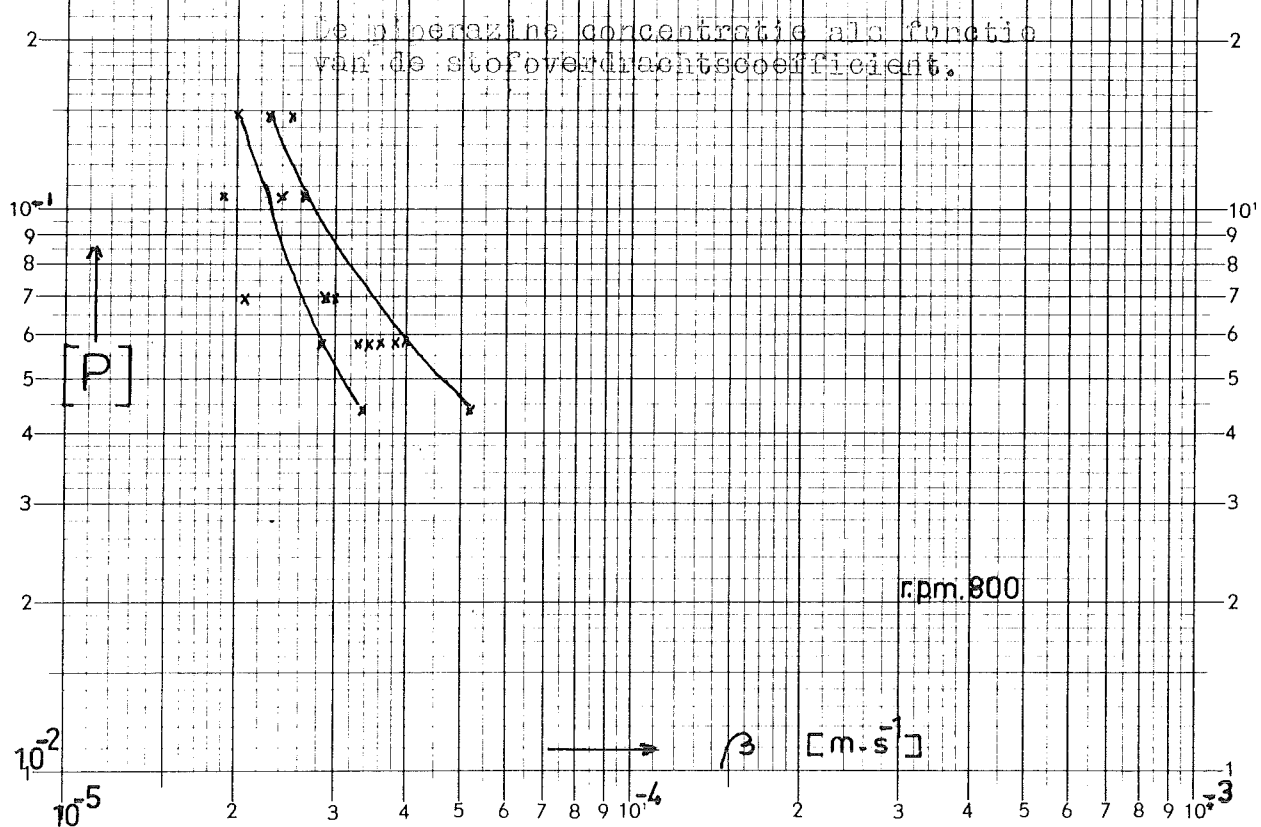
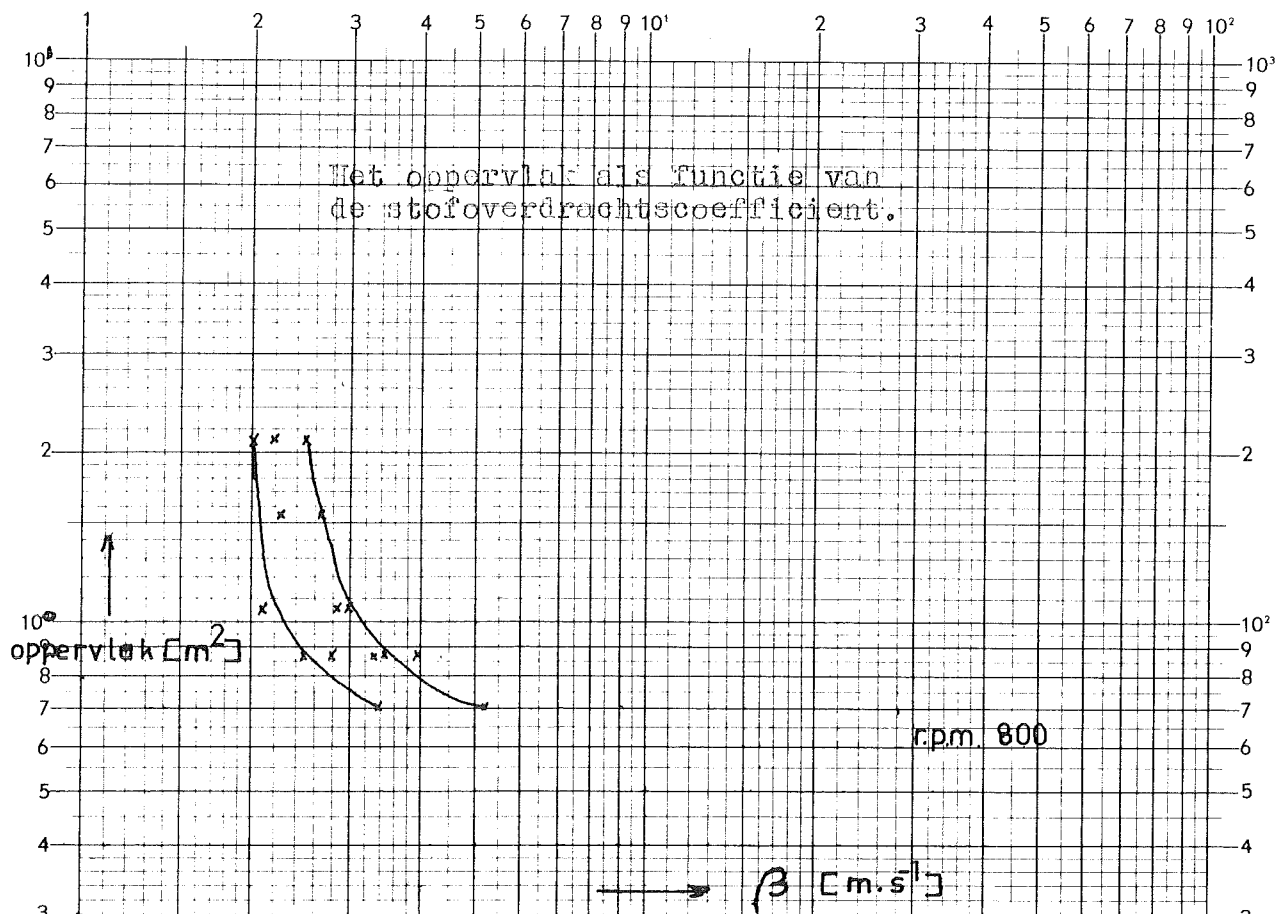
0,15

0,10

0,05

0,20





10. Symbolenlijst.

Symbool	Omschrijving	dimensie
A	reactie oppervlak.	m^2
β	stofoverdrachtscoëfficiënt.	$m \cdot sec^{-1}$
C	concentratie.	$kmol \cdot m^{-3}$
C_{HCl}	concentratie HCl.	$kmol \cdot m^{-3}$
C_p	concentratie piperazine.	$kmol \cdot m^{-3}$
C_{p_0}	concentratie piperazine bij aanvang proef.	$kmol \cdot m^{-3}$
d	diameter bolletje.	m
D	diffusiecoëfficiënt.	$m^2 \cdot sec^{-1}$
K_{z_1}, K_{z_2}	protolyseconstante van piperazine.	$kmol \cdot m^{-3}$
n_i	aantal bolletjes met diameter d_i	
N	toerental	r.p.m.
v_r	relatieve snelheid.	$m \cdot sec^{-1}$
V	reactorvolume.	m^3
V_b	volume niet-continue fase.	m^3
T	absolute temperatuur.	$^{\circ}K$
ρ	dichtheid.	$kg \cdot m^{-3}$
η	dynamische viscositeit.	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
ν	kinematische viscositeit.	$m^2 \cdot s^{-1}$

11. Literatuur.

1. F. Billmeyer : Textbook of Polymer Science.
N.Y. Wiley (1962) 237.
2. P.W. Morgan, S.L. Kwolek : J. Pol. Sci. 62 (1962) 33.
3. J. Packer, J. Vaughan : A modern approach to Organic
Chemistry. Oxford. Clarendon 1 drk (1958)
271.
4. V.V. Korshak, T.M. Frunze : Pol. Sci. U.S.S.R. 3 (1962)
109.
5. T.M. Frunze, V.V. Kurashev : Russ. Chem. Rev. 30 (1961)
252.
6. P.W. Morgan, S.L. Kwolek : J. Pol. Sci. 40 (1959) 299.
7. N.V. Mikhailov, e.a. : Pol. Sci. U.S.S.R. 3 (1962) 209.
8. F.J.G. Kwanten : Lab. v. Fys. Techn. (1964) 4, 5.
9. H. Kramers : Fys. Transport-Verschijselen (1961) 69.
10. H. Kramers, K.R. Westerterp : Chemical reactor design
and operation (1963) 140.
11. G. Schwarzenbach, e.a. : Helv. Chim. Acta 35 (1952) 2333.
12. Beilstein II 23, 3.
13. W.J. Beek : Proefschrift T.H.-Delft 15.
14. Idem 32.
15. W.K. Lewis, W.G. Whitman : Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 1215.
16. R.M. Voncken, D.B. Holmes : Chem. Engng. Sci. 19 (1964)
201-213.
17. I.H. Rushton, J.Y. Oldshue : Chem. Eng. Progr. 49 (1953)
267-271.
18. Schoorel. Lab. v. Fys. Techn.
19. S. Nagata. A.I. Ch. E. 10 (1964) 298-302.