

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

EEN METODE OM SEGREGATIE IN EMULSIE-
REACTOREN TE BEPALEN

A. TERVOORT.
AFSTUDEERVERSLAG
juni 1966

Laboratorium voor Fysische Technologie

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

EEN METODE OM SEGREGATIE IN EMULSIE -
REACTOREN TE BEPALEN

A. TERVOORT.
AFSTUDEERVERSLAG
juni 1966

Laboratorium voor Fysische Technologie

Dit onderzoek kon worden verricht mede dank zij een stipendium van het
Delftse Hogeschool Fonds, waarvoor ik gaarne mijn erkentelijkheid betuig.

INHOUD

Samenvatting.....	1
I. Inleiding.....	2
II. Meetopstelling en procedure.....	5
III. Resultaten (tabel I).....	13
Discussie.....	15
Aanbevelingen.....	16
Appendix.....	18
Symbolenlijst.....	19
Literatuur.....	19

SAMENVATTING

In een reactievat van 0,6 liter werd een emulsie gevormd door benzeen te roeren in een grote hoeveelheid water. In het benzeen opgelost bevond zich sebacyldichloride, hetgeen reageert met water. Er werden onderzoeken verricht aangaande de segregatie, de grootteverdeling, en de stofoverdrachtseigenschappen van de benzeendruppeltjes in de emulsie.

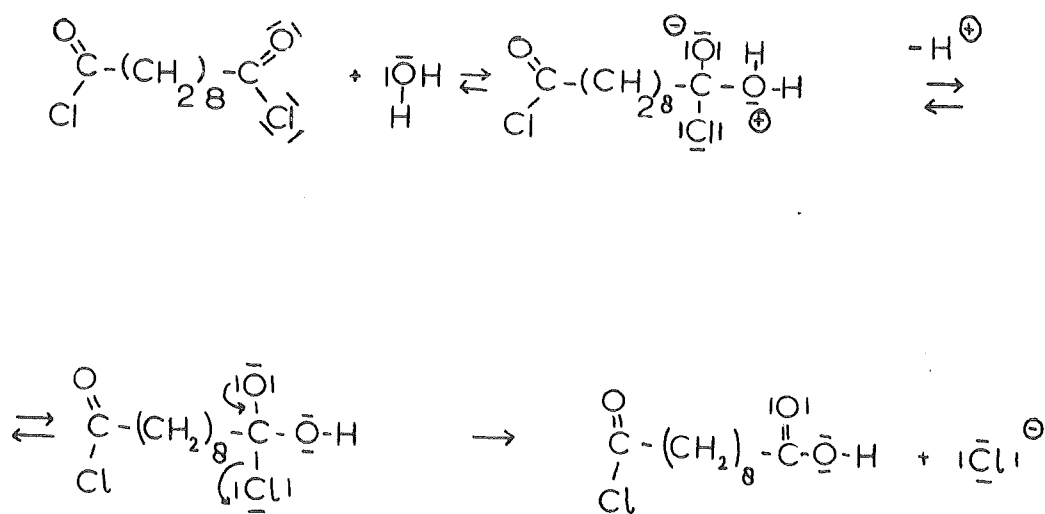
Het onderzoek werd uitgevoerd door gebruik te maken van een snelle polycondensatiereactie van het sebacyldichloride met een diamine, waardoor de benzeendruppeltjes door injectie van hexamethyleendiamine op elk gewenst tijdstip met een polymeerfilmje konden worden omgeven. De aldus gefixeerde emulsie werd gescheiden in fracties van verschillende druppeldiameter met behulp van een elutriatiemethode.

Van elke fractie werd de druppelgrootteverdeling bepaald door meten en uittellen van fotografische opnamen van de ingekapselde druppeltjes. De resterende zuurchlorideconcentratie kon worden berekend door de polycondensatiereactie kwantitatief te laten verlopen, waardoor alle sebacyldichloride werd omgezet tot nylon-6,10, hetgeen gravimetrisch werd bepaald. Het volume van een monster druppeltjes werd gemeten door aan het benzeen een merkstof toe te voegen en deze langs spectrofotometrische weg te bepalen.

De al of niet optredende segregatie van de druppeltjes manifesteert zich in een verschil in de restconcentratie van het zuurchloride tussen de verschillende fracties. De experimenten wezen uit dat van een duidelijk verschil in restconcentratie niet kon worden gesproken, wat zou wijzen op een niet geringe coalescentie- of opbrekffrequentie.

I. INLEIDING.

In een geroerde emulsie kan na bepaalde tijd een stationaire toestand ontstaan, waarin de druppelgrootteverdeling niet meer verandert. Per tijdseenheid zal dan het aantal druppeltjes van één diameter dat verdwijnt ten gevolge van opbreken door de roerwerking gelijk zijn aan het aantal dat ontstaat door coalescentie van kleinere en het opbreken van grotere. De grootte van beide tegengestelde effecten zal in het algemeen bepalend zijn voor de snelheid waarmee de stationaire toestand zich instelt. De opzet van de experimenten was, na te gaan in welke mate de druppeltjes in de geroerde emulsie deelnamen aan het proces van opbreken en coalesceren. Dit kan gedaan worden indien aan de discontinue fase een component wordt toegevoegd die een chemische reactie vertoont met een component van de continue fase, of met die fase zelf. Hier werd steeds met het stelsel benzeen-water geëxperimenteerd, met benzeen als discontinue fase en sebacyldichloride (SBC) als reagerende stof. Sebacyldichloride reageert met water op de volgende wijze (lit. 1):



Vervolgens kan de tweede zuurchloride groep hydrolyseren. Er ontstaat dus sebazinezuur, en afhankelijk van de pH van de waterige oplossing kan dit nog verder reageren tot sebacinaat. De hydrolysereducties zijn tamelijk snel.

Hydroxylionen reageren identiek, hier is de snelheid nog groter daar OH^- meer nucleofiel is dan H_2O . Tijdens een experiment verliep de hydrolysereductie in een pH gebied van 6 - 9. Hoewel men dus door de snelle reactie van OH^- ionen voor de reactiesnelheid een afhankelijkheid van de pH verwacht, bleek uit andere proeven dat dit niet kon wor-

den aangetoond in waterige oplossingen indien de pH varieerde van 1 tot 12.

SBC lost zeer slecht op in water, bij stofoverdracht van SBC vanuit de benzeenfase ligt de weerstand dus praktisch geheel in de waterfase. SBC vertoont ook een zeer snelle reactie met hexamethyleendiamine (HMD) er ontstaat het polymeer nylon-6,10. Injecteert men een oplossing van HMD in de emulsie, dan vormt het polycondensaat momentaan een aaneengesloten filmpje langs het grensvlak, waardoor elk druppeltje ingekapseld wordt in een nylonvliesje.

Wat betreft het concentratieprofiel van het hydrolyserende SBC kunnen zich drie gevallen voordoen met betrekking tot de verhouding van de chemische reactiesnelheidsconstante k en de stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase k_L :

$$1) \frac{\sqrt{k \langle c_w \rangle D_S}}{k_L} > 2$$

De reactie is dan snel, praktisch al het SBC wordt omgezet in de grenslaag. Er kan dan afgeleid worden (lit. 2)

$$\phi_s'' = c_{S_i} \sqrt{k \langle c_w \rangle D_S}$$

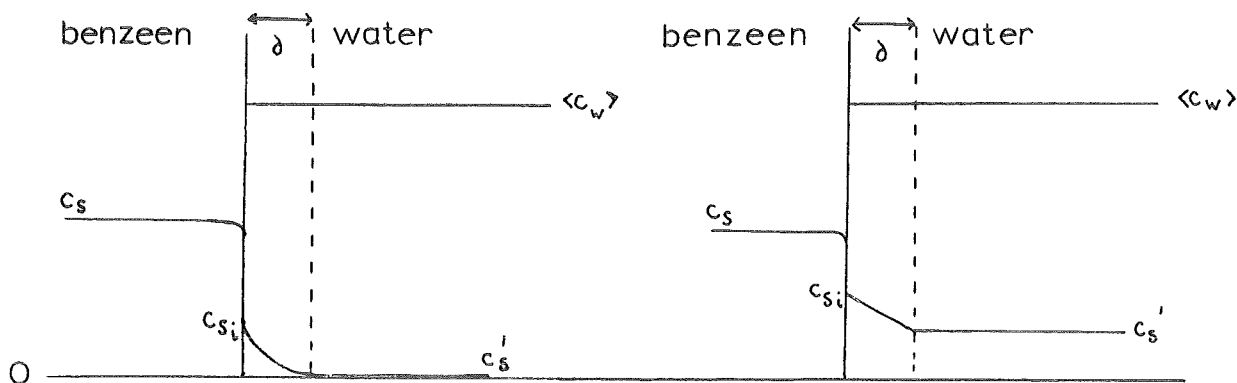
$$2) \frac{\sqrt{k \langle c_w \rangle D_S}}{k_L} < 1$$

De reactie is langzaam en verloopt voornamelijk in de "bulk" van de vloeistof. Dan geldt:

$$V_w k c_S' \langle c_w \rangle = A k_L (c_{S_i} - c_S')$$

Als $\frac{c_{S_i} - c_S'}{c_S'} \gg 1$, geldt: $\phi_s'' = k_L c_{S_i}$

Het concentratieprofiel voor beide gevallen is getekend in figuur 1.



Reactie alleen in grenslaag

Reactie in "bulk" v.d. vloeistof

fig. 1

Concentratieverloop % grensvlak

$$3) \quad 1 < \frac{\sqrt{12 \langle c_w \rangle D_s}}{k_L} < 2$$

Ook in dit geval is ϕ_s'' evenredig met c_{S_i} . Steeds is dus ϕ_s evenredig met Ac_{S_i} , dus ook met Ac_S .

Voor een benzeendruppel geldt dus steeds:

$$-V \frac{dc_S}{dt} \div Ac_S \rightarrow \ln \frac{c_{S_0}}{c_S} \div \frac{l}{r} t \quad (1)$$

Hieruit volgt dat de afname van de concentratie in een kleine druppel sneller gaat dan in een grote.

Blijven de benzeendruppeltjes met een bepaalde diameter volledig gesegregeerd in de emulsie, dan moet na verloop van tijd een verschil in de SBC-concentratie zijn aan te tonen tussen druppeltjes met verschillende straal. Het verschil in concentratie tussen druppels van verschillende grootte is dus een kwalitatieve maat voor de intensiteit van het opbrek en coalescentieproces. Is geen concentratieverschil aanwezig, dan vindt een goede uitwisseling plaats tussen de druppeltjes onderling. Is het concentratieverschil in overeenstemming met (1) dan zijn de deeltjes volledig gesegregeerd.

Het experimentele gedeelte valt uiteen in de volgende onderdelen:

- a) emulgeren van de discontinue fase; volgen van de hydrolyse-
reactie.
- b) fixeren van de emulsie na bepaalde hydrolysetijd.
- c) fractioneren van de emulsie naar druppelgrootte.
- d) bepaling van de resulterende SBC-concentratie in de fracties.

Deze onderdelen zullen in het volgend gedeelte puntsgewijs worden behandeld. De resultaten zijn in deel III bijeengebracht. Het verslag wordt afgesloten met aanbevelingen voor nader onderzoek.

II. METOPSTELLING EN PROCEDURE.

a) Emulgeren van de discontinue fase; volgen van de hydrolyseractie.

De emulsie werd gevormd in een geroerd vat van 0,6 L inhoud (fig. 2)

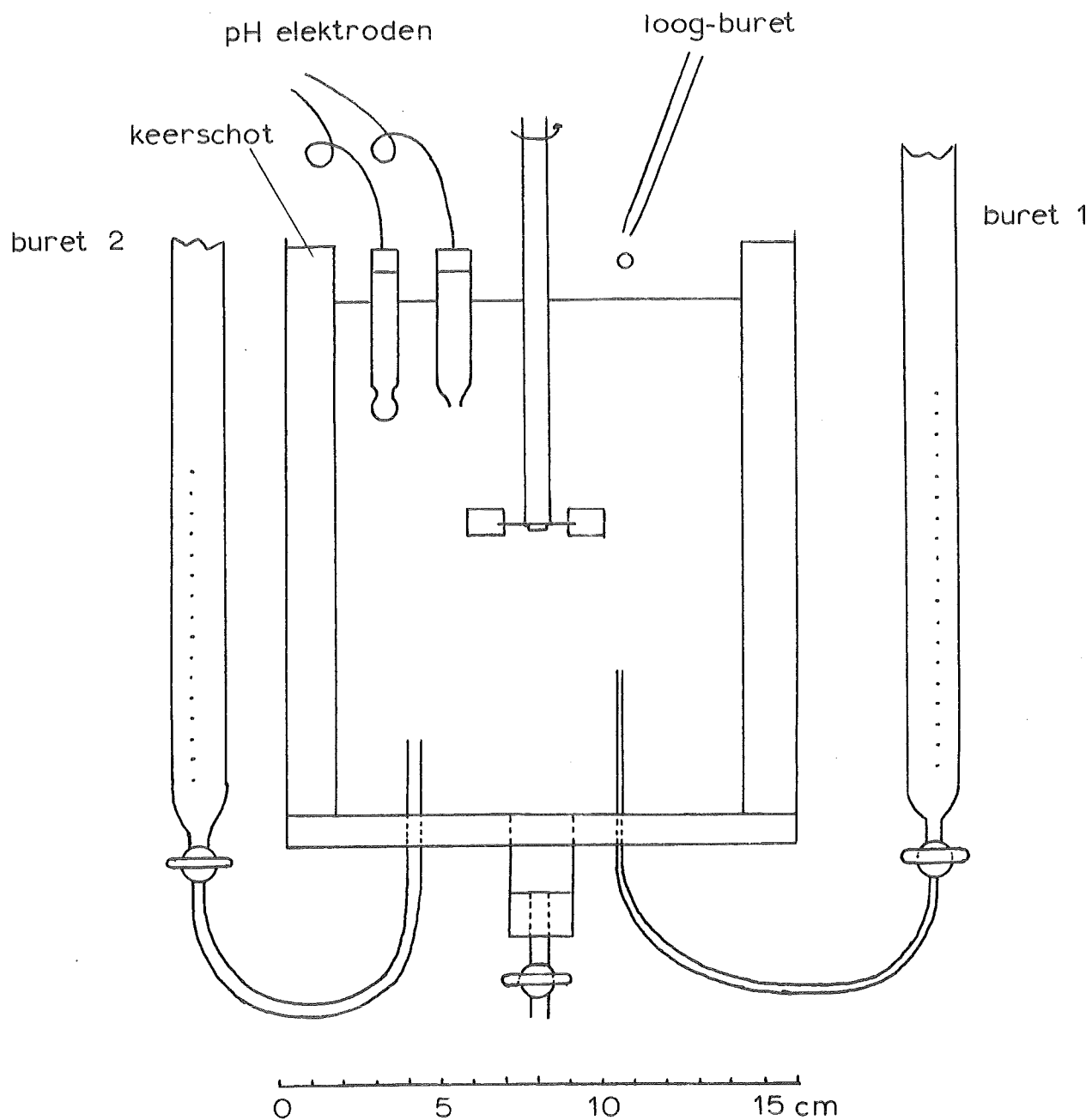


FIG. 2 De reactor.

De reactor had een glazen wand en een roestvrij stalen bodem. Hij was voorzien van vier roestvrij stalen keerschotten, elk met een breedte van 0,1 D. De roerder was een 6-bladige turbineroerder.

In de waterfase was een pH elektrodenpaar opgesteld. Uit een buret kon een NaOH-oplossing worden toegedruppeld. De gang van zaken was als volgt:

In de reaktor werd 600 ml gedestilleerd water geroerd bij een vastgesteld toerental. In buret 1 werd een hoeveelheid benzeen, waarin opgelost het SBC, gepipetteerd. (Deze hoeveelheid was bijna steeds 15 ml, zodat φ , de volumefractie discontinue fase 0,05 bedroeg). Met behulp van perslucht werd deze oplossing door een smal buisje ($d = 0,75$ mm) dat door de bodem van de reaktor voerde, in de turbulente waterfase geparst. Buret 1 werd enige malen nagespoeld met weinig water om al het benzeen in de reaktor te brengen.

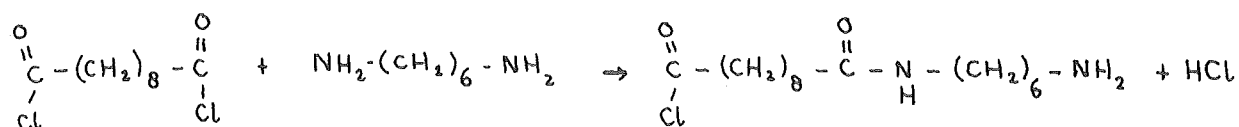
De organische fase werd zodoende efficiënt geemulgeerd; het toerental van de roerder moest boven 1000 rpm blijven om vorming van een laagje benzeen aan het oppervlak te voorkomen.

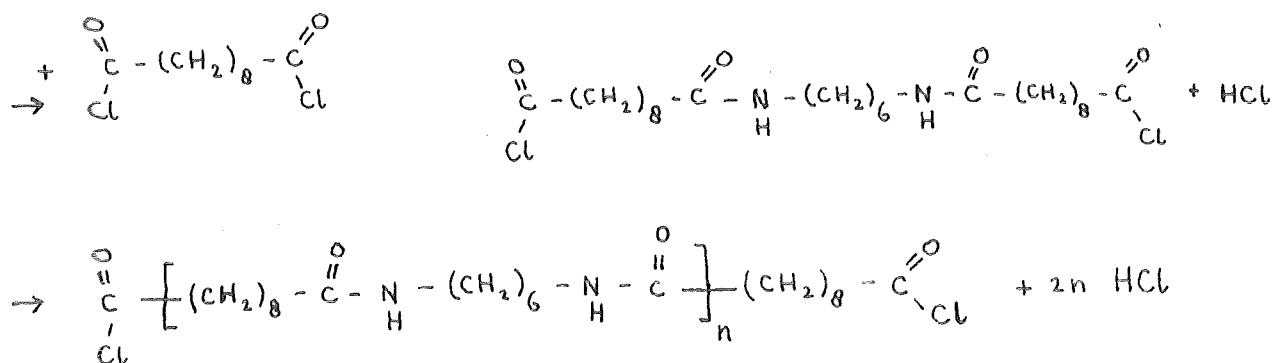
Het inpersen van de organische fase duurde ongeveer 30 seconden. Vanaf het moment dat de eerste hoeveelheid benzeen in het apparaat stroomde werd de tijd opgenomen voor het verloop van de hydrolyseractie.

Direct nadat de organische fase in de reaktor gebracht is ontstaat door de hydrolyseractie van het SBC H^+ ionen, zodat de pH van de waterfase steeds daalt. Uit de buret met loog werd nu intermitterend loog toegedruppeld zodanig dat de pH van de oplossing iets boven acht gebracht werd. Het tijdstip waarop de wijzer van de pH meter de 8 in neerwaartse richting passeerde, werd tesamen met de stand van de buret op dat ogenblik genoteerd. Zoals hiervoor vermeld, wordt het verloop van de hydrolyseractie niet beïnvloed door de pH van de waterfase. De keuze van pH 8 als standaard pH was gedaan omdat bij deze pH juist het sebazinezuur volledig getitreerd is tot sebacinaat. We bevinden ons dan juist in de laatste sprong van de titratiecurve van de hydrolyseproducten van SBC (zie fig. 3)

b) Fixeren van de emulsie.

De hydrolyseractie werd zolang voortgezet dat 15 - 30% van de oorspronkelijke hoeveelheid SBC omgezet was. Dan werd 10 ml geconcentreerde NaOH-oplossing (7 molair) in de reaktor gebracht. Dit heeft tot doel de pH sterk te verhogen, hetgeen nodig is om de polycondensatiereactie te laten verlopen. De polycondensatiereactie verloopt aldus:





De pH moet voldoende hoog zijn omdat anders het hexamethyleendiamine in geassocieerde toestand aanwezig is en niet reageert.

De polycondensatie reactie werd ingeleid door uit buret 2 een oplossing bestaande uit 25 ml 2 molair H₂D en 10 ml 1% Natriumlaurylsulfaat (NLS) in de reactor te persen via een tweede buisje door de reactorbodem. Het NLS als grensvlak-actieve stof heeft tot taak het coalesceren van de druppeltjes tijdens de polycondensatie te voorkomen. Voegt men geen NLS toe, dan ontstaat een mengsel van samengekleefde bolletjes. Tegelijkertijd met het inbrengen van het fixerend mengsel wordt het toerental van de roerder verlaagd en het oerbrek proces te reduceren teneinde de nog dunne filmpjes niet kapot te slaan.

De gefixeerde emulsie werd nog enige tijd bij een laag toerental (60 rpm) in beroering gehouden teneinde de filmdikte te laten toenemen. (zie 2d).

c) Scheiding van de druppeltjes.

Eerst wordt de handwijze na de fixatie van de emulsie beschreven, vervolgens het mechanisme waarom deze scheiding berust.

De ontstane slurry van ingepakte bolletjes werd in z'n geheel overgebracht in een scheidingsapparaat. Dit bestond uit een cilindervormige glazen bak waarvan de bodem uitliep in een buis. De as van de buis was instelbaar t.o.v. de verticaal. (fig. 4 en foto).

In de bak werd de slurry in voortdurende beroering gehouden teneinde te voorkomen dat de lichte benzenebolletjes aan het oppervlak samenklitten waardoor agglomeraten ontstonden die niet meer te scheiden waren. De beroering was zodanig dat de deeltjes uniform over de hele bak gesuspendeerd bleven. De bak was aan de bovenkant afgesloten met

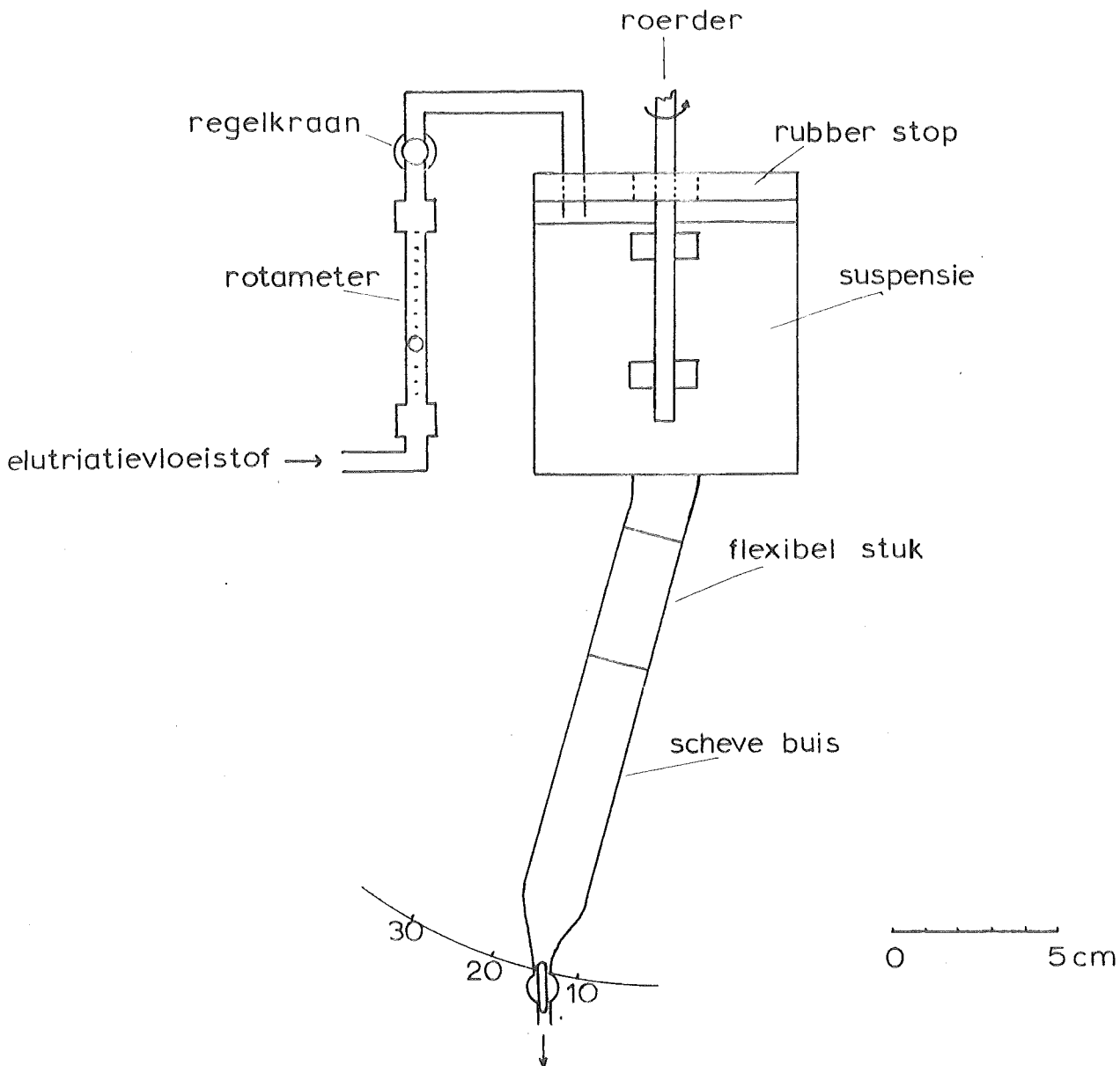


fig. 4 Elutriatie-oestelling

een rubber stop. In het centrum hiervan was een lager met sieraanring-
afdichting van de roerass aangebracht. Het vat was dus wassdicht afge-
sloten, waardoor verdamping van benzene uit de bolletjes werd beperkt.
Deze verdamping leidt tot indeuken van de nylonvliesjes. Door het vat
kon een instelbaar debiet aan elutriatievloeistof worden toegevoerd.
Deze vloeistof verliet het systeem door het scheve been onder aan de
bak.

De werking van het scheidingsapparaat berast op het volgende:

Door de benedenwaartse vloeistofstroom wordt steeds een hoeveelheid
van de bolletjes van alle diameters in de scheidingsbuis gevoerd. Door
de scheve oestelling hiervan zullen de rotare bolletjes door hun gro-

tere relatieve opwaartse snelheid meer in het links van de as gelegen gedeelte van de buis terecht komen. Des te groter het bolletje, des te dichter het naar de linkerbuiskwand toe "drijft". Hier is de benedenwaarts gerichte snelheid van de vloeistof minder t.g.v. het parabolische snelheidsprofiel, vandaar dat het bolletje absoluut begint te stijgen, en de linker kant volgend weer in de geroerde bak kan komen. Doordat aan de linker kant een groot aantal bolletjes stijgt wordt hier vloeistof mee naar boven geslept, er ontstaat in de buis uiteindelijk het volgende snelheidsprofiel: (fig. 5).

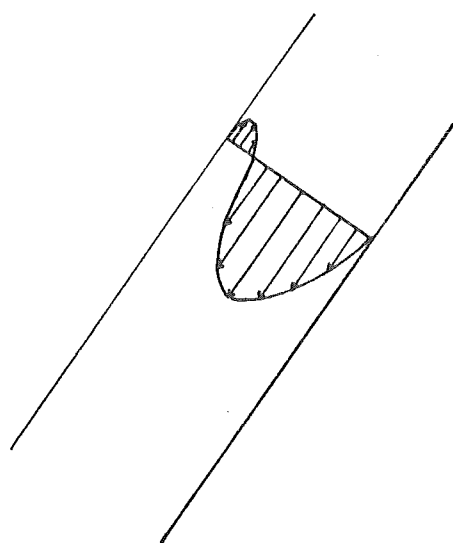


fig. 5 Snelheidsprofiel in de scheidingsbuis.

De kleine bolletjes daarentegen hebben niet een voldoende grote opwaartse snelheid om over de lengte van de buis in een omgeving te komen waar het voor hen mogelijk is een absoluut opwaartse snelheid te verkrijgen. Zij worden dus meegevoerd en opgevangen. De factoren die het scheidingsproces bepalen zijn:

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1) debiet elutriatie-
vloeistof | Groter debiet geeft verminderd scheidend vermogen. Is nodig om grotere bolletjes uit te drijven. |
| 2) hoek van de buis | Grotere hoek geeft betere scheiding. Om fracties van gelijke breedte te krijgen moet men bij grotere debieten de hoek vergroten. |

3) Lengte van de buis Langere buis geeft betere scheiding.

Met een buislengte van 20 cm, een hoek variërend van 0° - 20° kon in de voorkomende gevallen een goede scheiding verkregen worden (zie histogrammen, fig. 6 en 7). Als elutriatievloeistof werd gebruikt een oplossing van 0,01 M NaOH, 0,005% NLS en 0,01 M HMD. In deze vloeistof bleven de bolletjes keurig rond en gesegregeerd. Van monsters van elke fractie werden fotografische opnamen onder het microscoop gemaakt en door uitmeten en tellen van de hierop voorkomende bolletjes konden histogrammen voor elke fractie opgesteld worden.

d) Bepaling van de zuurchloride concentraties in de fracties.

Dit laatste onderdeel heeft de meeste moeilijkheden opgeleverd. Aanvankelijk werd gepoogd de SEC concentratie te bepalen door de bolletjes op te lossen in meta-cresol. Het SEC reageert ook hiermee onder vorming van HCL, waarna dit retitreerd kan worden m.b.v. een pH meter. Het bleek echter dat t.g.v. de lange duur van het scheidingsproces (enige uren) veel van het SEC was omgezet als gevolg van diffusie van OH^- en H_2O door het filmpje. Bovendien werd in korte tijd door de polycondensatie reactie toch veel SEC verbruikt. Later werd daarom overgestapt op een gravimetrische methode. De polycondensatie werd zolang voortgezet dat alle SEC omgezet was in nylon. Dit bleek na 15 minuten roeren en enige uren verblijf in de elutriatie-vloeistof die ook 5% bevatte steeds het geval te zijn. De bolletjes werden opgelost in meta-cresol en na enige bewerkingen ten behoeve van de bepaling van het volume van de bolletjes (zie 2d, blz. 11), werd het polymeer neergeslagen uit de metacresol oplossing door verdunning met aceton, alcohol en water. Door het polymeer af te filtreren, te wassen, te drogen en te wegen kon door berekening de restconcentratie bepaald worden.

De volumebepaling van een bepaalde hoeveelheid bolletjes geschiedde aanvankelijk met een aftrokmethode. Het volume van de slurry werd in een maatglas gemeten, er werd een bekende hoeveelheid Pb^{++} of Ca^{++} bijgedaan, goed geschud; een monster van de vloeistof werd geanalyseerd op het Pb^{++} of Ca^{++} gehalte. Dit leverde het volume aanwezige vloeistof en daaruit volgde het volume bolletjes. Deze methode gaf zeer onnauwkeurige resultaten daar een slurry met $\pm 15\%$ volumefractie bolletjes al haast niet meer te schudden is, zodat altijd 2 grote getallen

van elkaar afgetrokken moesten worden.

Daarna werd acetofenon in een bepaalde verhouding aan het benzeen toegevoegd. Dit is volkomen inert voor alle reacties, heeft een hoog kookpunt (200° C) en is onoplosbaar in water. De hoeveelheid acetofenon die in de metacresoloplossing wordt aangetroffen is dan bepalend voor de hoeveelheid benzeen waarvan werd uitgegaan. Evenwel bleek de analyse van acetofenon in het complexe mengsel ook na zeer veel aangebrachte modificaties niet tot betrouwbare resultaten te leiden.

De beste resultaten werden verkregen met een spectrofotometrische absorptie meting. Aan het benzeen werd een inerte kleurstof toegevoegd die ook volkomen onoplosbaar was in water. De moeilijkheid was een kleurstof te vinden die ook pH onafhankelijk was, want de pH blijkt in de verschillende metacresoloplossingen te verschillen. Op het moment van de fixatie van de emulsie is de inhoud van de bolletjes zuur, omdat ook wat hydrolyse in de bolletjes plaats vindt. Tijdens het scheidingsproces wordt dit zuur langzamerhand geneutraliseerd. Het blijkt dat de middenfracties nog de hoogste zuurgraad hebben, een gevolg van de grotere bol-diameter en kortere elutriatietijd.

Uiteindelijk werden de beste resultaten verkregen door de extinctie te meten van anthraceen bij een golflengte van 3580 \AA . De optimale concentratie van het anthraceen in het benzeen bedraagt 0,002 m. Deze concentratie geeft de nauwkeurigste metingen bij een cuvet van 1 cm.

De bolletjes werden na scheiding afgefiltreerd, gedroogd en opgelost in een afgemette hoeveelheid metacresol. Droging was noodzakelijk omdat slechts weinig water in metacresol oplosbaar is, terwijl voor de extinctie meting een homogene vloeistof noodzakelijk is. Van deze oplossingen werd de extinctie bepaald. Vooraf was een ijklijn verkregen door bekende hoeveelheden van deze benzeenoplossing te schudden in een maatkolf met water en hierin de druppeltjes te fixeren met een HMD oplossing en deze kwantitatief te verzamelen op filtreerpapier. Deze filters werden stuk reknipt en in een bekersglas vermengd met een bepaalde hoeveelheid metacresol waardoor alle aanwezige anthraceen in oplossing ging. Van deze bekende volumes werd de extinctie gemeten (fig. 3). Met behulp van deze ijklijn kon nu het volume aan bolletjes bepaald worden uit de gemeten extincties.

Een meetserie verschafte dus:

a) Tijdens de hydrolyserieactie, de afname van de gemiddelde sebacylchloride concentratie tegen de tijd.

Volgens de theorie moet $\ln c_{S_0} / c_S$ voor een bol evenredig zijn met $\frac{1}{r} \cdot t$.

Voor een verzameling bolvormige deeltjes, die oneindig goed coalesceren, moet $\ln c_{S_0} / c_S$ evenredig zijn met de tijd, ofwel $-\log(ml_{\infty} - ml_t)$ evenredig met t de tijd. Hierin zijn:

ml_{∞} = ml loog benodigd voor volledige omzetting van SBC in sebacinaat.

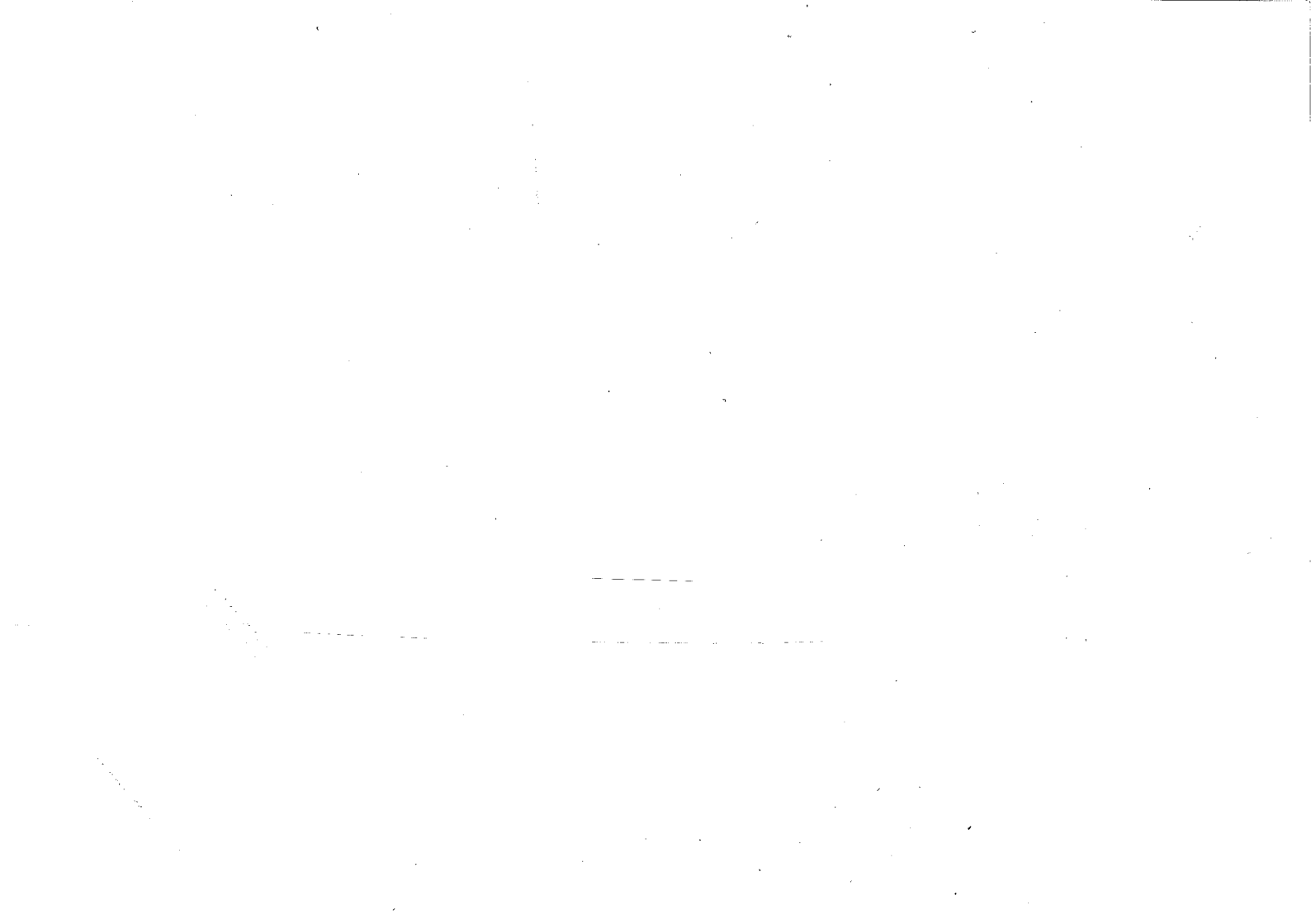
ml_t = ml loog toegevoegd op tijdstip t .

Uit berekeningen van van Heuven blijkt dat voor een verzameling gesegregeerde bollen wel verschil optreedt in concentratie tussen bollen met verschillende diameter, maar dat de gemiddelde concentratie van de bollen tot een conversie van 50% nauwelijks verschilt met de concentratie van een groep oneindig goed coalescerende bollen. Dit werd dan berekend voor het geval dat de deeltjesdiameterverdeling beantwoordt aan een exponentiële aflopende verdeling. Dus ook voor de gesegregeerde bollen kunnen we een lineair verband verwachten voor $\log (ml_{\infty} - ml_t)$ tegen de tijd tot 50% omzetting.

In de appendix bevinden zich de grafieken waarin $\log (ml_{\infty} - ml_t)$ is uitgezet tegen de tijd. De meetpunten blijken zeer goed op een rechte te liggen, waaruit geconcludeerd kan worden dat nog geen belangrijke verdamping van het benzeen heeft plaats gevonden. Uit de helling van de rechte kan in combinatie met het uit de foto-opnamen berekende totale oppervlak de totale stofoverdrachtscoëfficiënt berekend worden. (zie appendix). Uit de grafiek kan ook de benodigde hoeveelheid loog tot het moment van fixatie afgelezen worden. Hieruit kan de gemiddelde restconcentratie van de oorspronkelijke emulsie berekend worden.

b) de histrogrammen van de fracties en van de oorspronkelijke emulsie. Hieruit kan de gemiddelde deeltjesdiameter van elke fractie berekend worden.

c) Een tabel van de gemeten restconcentratie van de oorspronkelijke emulsie en de gescheiden fracties.



SERIE	STERKTE BENZ. OPL. mol SBC / L	HOEVEELH. DISC. FASE ml.	GEBRUIKTE KLEURSTOF	TOEREN TAL r.p.m.	BER. RESTCONC mol SBC / L	FRACTIE	GEMETEN RESTCONC. mol SBC / L	GEMID. BOLDIAM μ	GEWICHT MONSTER mg.	VOLUME MONSTER ml.	TOT. OPP. OORSPR. EMULSIE m^2	SPEC. OPP. OORSPR. EMULSIE $\frac{m^2}{m^3}$	TOT. STOF- OVERDR. COEFF. $10^3 m/sec$	HELLING LNC ₀ /C vs. t $10^{-4} sec^{-1}$
1	0,445	15	acetofenon24- dinitrofenyl - hydrazon	1250	0,380	0*	0,31	49,8	110,6	1,27	1,51	1,01	1,47	1,49
						1	0,40	22,0	103,3	0,91				
						2	0,45	59,3	142,9	1,11				
2	0,104	10	β -naftolani- line	1450	0,088	0*	0,065	41,7	26,0	1,42	1,26	1,26	2,35	2,95
						1	0,080	39,9	10,6	0,47				
						2	0,105	49,6	21,4	0,72				
3	0,208	15	β -naftolani- line	1400	0,179	0*	0,314	41,4	118,8	3,13	1,60	1,065	1,02	1,06
						1	0,157	29,0	27,4	0,62				
						2	0,259	53,4	122,7	1,68				
4	0,217	15	β -naftolani- line	1600	0,185	0*	0,195	41,4	62,8	1,13	1,64	1,099	3,52	3,87
						1	0,328	30,0	39,8	0,43				
						2	0,195	43,0	151,2	2,76				
5	0,186	15	anthraceen	1600	0,151	0*	0,143	47,5	25,0	0,62	1,69	1,127	2,42	2,72
						1	0,117	33,8	94,0	2,85				
						2	0,109	46,1	97,9	3,18				
6	0,196	15	anthraceen	1500	0,162	0*	0,166	52,5	81,1	1,70	1,17	0,781	2,88	2,24
						1	0,162	35,9	63,5	1,39				
						2	0,133	73,6	106,0	2,75				
7	0,321	15	anthraceen	1500	0,231	0*	0,36	68,6	71,8	0,69	0,863	0,575	3,11	1,79
						1	0,294	29,5	81,4	0,99				
						2	0,190	74,8	165,5	3,08				
						3	0,194	98,5	110,8	2,03				
						4	0,190	108,9	123,5	2,31				

* Fractie 0 vertegenwoordigt de oorspronkelijke emulsie

TABEL I

DISCUSSIE

De eerste 5 series (zie tabel 1) zijn w e i n i g betrouwbaar wat de samenstellende concentratie (c_g) betreft, omdat daarvoor 11 stoffen zijn gebruikt welke of afhankelijk zijn, te weten acetofenon- α , β -dinitrofenylhydrazon en β -nitroaniline. Bij de vierde serie is gebruik gemaakt van een bepaalde hoeveelheid geconcentreerd HCl toe te voeren aan de nabu-cresoloplossingen deze op dezelfde wijze af te brengen.

Bij de 5e serie en de 6e serie is slechts 1% van het oorspronkelijk aanwezige HCl gehydrolyseerd, bij de 7e serie \pm 10%.

Het blijkt dat geanalyseerde fracties met weinig volume steeds een veel te hoge samenstellende c_g geven, onafhankelijk welke 11 stoffen in gebruik zijn. Misschien wordt bij de precipitatie van het polymer, indien dit een kleine hoeveelheid is, relatief meer verontreiniging ingesloten en ge-adsorbeerd. Bovendien blijkt uit fig. 2 dat de relatieve fout in de volumebepaling sterk toeneemt bij extreme waarden van ϵ (lit. 3)

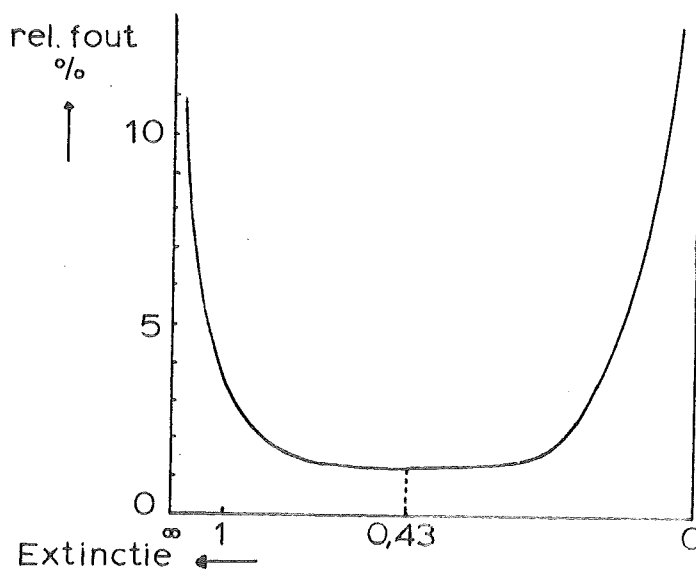


Fig. 2. Relatieve fout bij extinctionsbepaling.

Verder blijkt dat in de series 4 t/m 7 steeds 3 of meer waarden voor c_g voorkomen die minder dan 10% van elkaar verschillen; evenwel verschil-

len deze waarden soms betrekkelijk veel van de berekende waarde. Een indruk van de onnauwkeurigheid van de volumebepaling krijgen we uit de ijklijn (fig. 8). Deze blijkt ongeveer 5% te zijn. Naar een kleine verontreiniging in de metacresoloplossing kan de extinctie belangrijk vergroten. De onnauwkeurigheid van de gewichtsbepaling is ongeveer 6%, zodat inderdaad afwijkingen van 10% binnen de meetnauwkeurigheid liggen. De enige conclusie die uit dit cijfermateriaal valt te trekken is dat de waarschijnlijkheid groot lijkt dat geen verschil in restconcentratie tussen de verschillende fracties aanwezig is.

AANBEVELINGEN

Voor een met meer zekerheid aan te tonen eventueel verschil in de restconcentraties is het noodzakelijk een verbeterde analysemetode te ontwerpen. De knelpunten hierin zijn:

- a) metacresol is niet stabiel. Een op 100% transmissie ingesteld metacresol monster ($\lambda = 3530 \text{ \AA}$) vertoont na 1 uur nog slechts een transmissie van + 95%. Misschien kan een ander oplosmiddel verbetering brengen zoals geconcentreerd mierenzuur of benzylalcohol.
- b) Er bestaat geen mogelijkheid met duplo's te werken aangezien nooit een grote hoeveelheid van een monster van een fractie ter beschikking staat. De volumefractie benzeen in de reactor kan niet veel meer worden opgevoerd daar dan een laagje benzeen aan het oppervlak blijft drijven. Proeven in een grotere reactor zouden deze mogelijkheid wel geven.
- c) Verder kan aanbevolen worden de mogelijkheid te onderzoeken van chromatografische analyse van het anthracen of een andere merkstof uit de metacresoloplossing. Dit kan bv. met behulp van dunne laag chromatografie; gaschromatografie is niet bruikbaar vanwege de aanwezigheid van het niet vluchtige polymeer. Deze mogelijkheid is te prefereren in combinatie met grotere monsters, aangezien het chromatografie-monster niet meer gebruikt kan worden voor de polymeerbepaling. Bovendien kan meer merkstof toegevoegd worden aan het benzeen.

Eventueel andere methoden tot onderzoek van segregatie kunnen zijn:

- 1) Het plotseling veranderen van het toerental van de roerder bij een in stationaire toestand verkerende emulsie. De tijd benodigd voor het op-

nieuw bereiken van een stationaire toestand is ook maatgevend voor de intensiteit van het oobreek- en coalescentie proces.

2) Aan een in stationaire toestand verkerende emulsie wordt weinig benzene toegevoegd waarin een geconcentreerde kleurstof is opgelost. Na korte tijd wordt de emulsie gefixeerd. Slaagt men er in de bolletjes te indiceren waarin de kleurstof aanwezig is, dan krijgt men ook een indruk van de overdracht van de kleurstof naar de andere bolletjes.

APPENDIX

De berekening van de totale stofoverdrachtscoëfficiënt K , waarbij K is gedefinieerd door te stellen:

$$\phi_S'' = K c_S \quad (1)$$

-hetgeen geoorloofd is mits voldaan wordt aan de voorwaarden gesteld op blz.3 - is mogelijk met behulp van de grafieken die het hydrolyse verloop beschrijven. Uit (1) volgt:

$$-V \frac{dc_S}{dt} = K c_S A$$

$$\ln \frac{c_{S_0}}{c_S} = K \frac{A}{V} t$$

Uit de grafieken lezen we de helling af:

$$2,303 \lg \alpha = K \frac{A}{V}$$

$\frac{A}{V}$ kennen we uit de telling van de bolletjes op de micro-opnamen, waardoor dus K voor elke serie berekend kan worden. Deze K is betrokken op de discontinue fase en bevat ook de verdelingscoëfficiënt van sebacyl-dichloride, vandaar dat de waarden voor K klein zijn.

De berekende waarden voor K zijn ook opgenomen in Tabel I, er blijkt nogal een aanzienlijke spreiding in te zitten voor de verschillende series. De oorzaak hiervan kan liggen in het feit dat de proeven bij verschillende temperatuur zijn uitgevoerd, terwijl deze dus invloed heeft op de verdelingscoëfficiënt van SBC tussen benzeen en water, de reactiesnelheidsconstante en de diffusiecoëfficiënt van SBC in water.

Overigens liggen de waarden voor K in dezelfde orde van grootte als bij andere proeven werd gevonden.

SYMBOLENLIJST.

SBC	=	Sebacoyldichloride
HMD	=	Hexamethyleendiamine
k	=	2 ^e orde chemische reactiesnelheidsconstante m ³ /kmolsec
$\langle c_w \rangle$	=	gemiddelde concentratie van water in de bulk v.d. waterfase kmol/m ³
$\langle c \rangle$	=	gemiddelde concentratie in de bulk v.d. waterfase kmol/m ³
D	=	Diffusiecoëfficiënt van SBC in water m ² /sec
k _L	=	partiële stofoverdrachtscoëfficiënt in de waterfase m/sec
ϕ_S^H	=	molenstroombichtheid SBC kmol/sec.m ²
c _{S_i}	=	concentratie SBC in de waterfase aan het fasegrensvlak kmol/m ³
V _w	=	volume waterfase m ³
c _S ⁱ	=	gemiddelde concentratie SBC in de bulk v.d. waterfase kmol/m ³
A	=	oppervlak m ²
c _S	=	gemiddelde concentratie SBC in de benzeenfase kmol/m ³
r	=	straal bolletje m.
t	=	tijd sec.
ml _∞	=	totaal benodigde volume loog voor titratie alle SBC cm ³
ml _t	=	benodigd volume loog op tijdstip t
NLS	=	Natriumlaurylsulfaat
K	=	totale stofoverdrachtscoëfficiënt m/sec

LITERATUURLIJST

1. J.Packer, J.Vaughan, A modern approach to organic chemistry, 1958 p. 270
2. H. Kramers en K.R. Westerterp, Elements of Chemical reactor design and operation 1963 p. 145
3. I. M. Kolthoff, E.B. Sandell, Textbook of quantitative inorganic analysis, 3e dr. 1952, p. 622

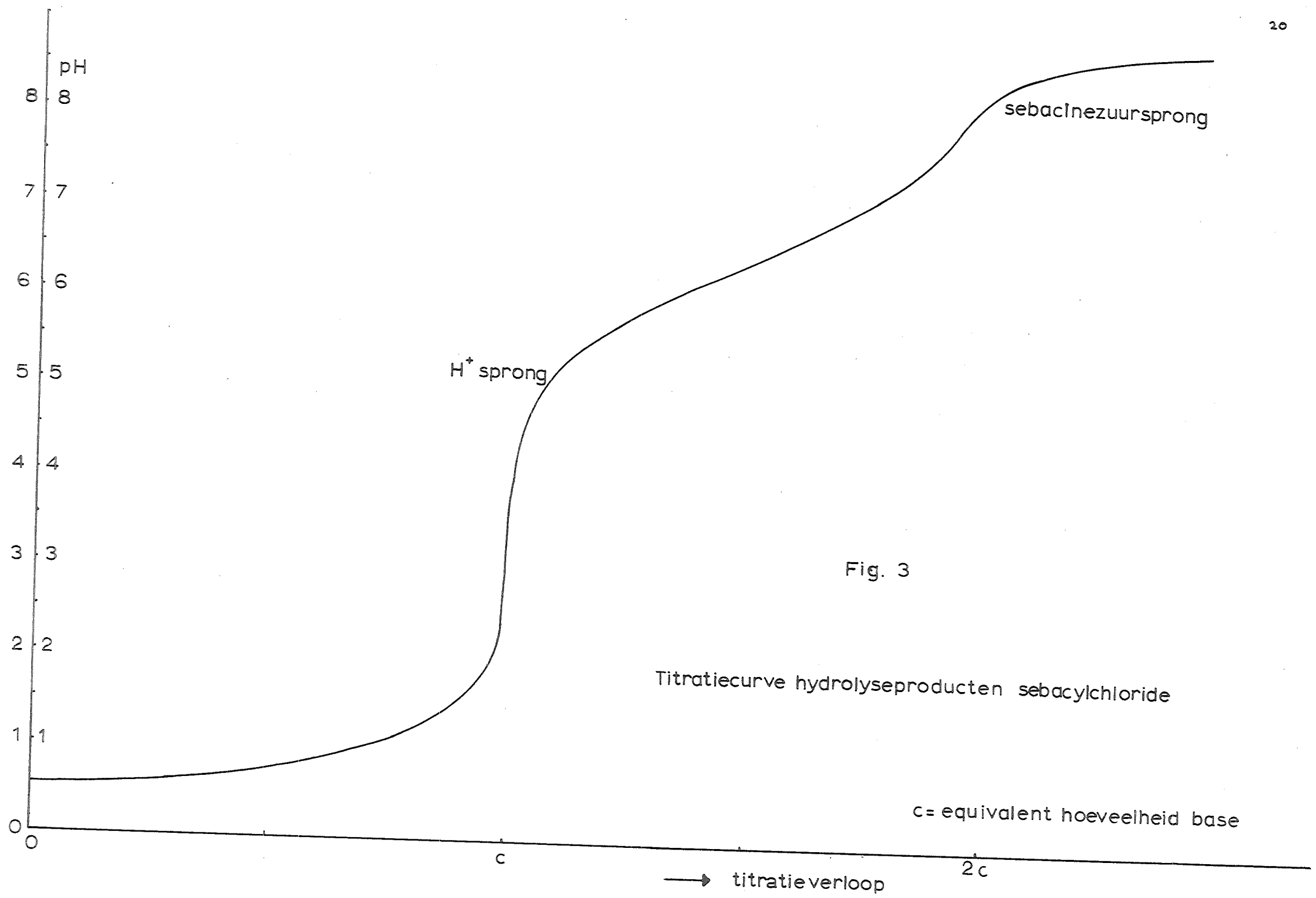


Fig. 3

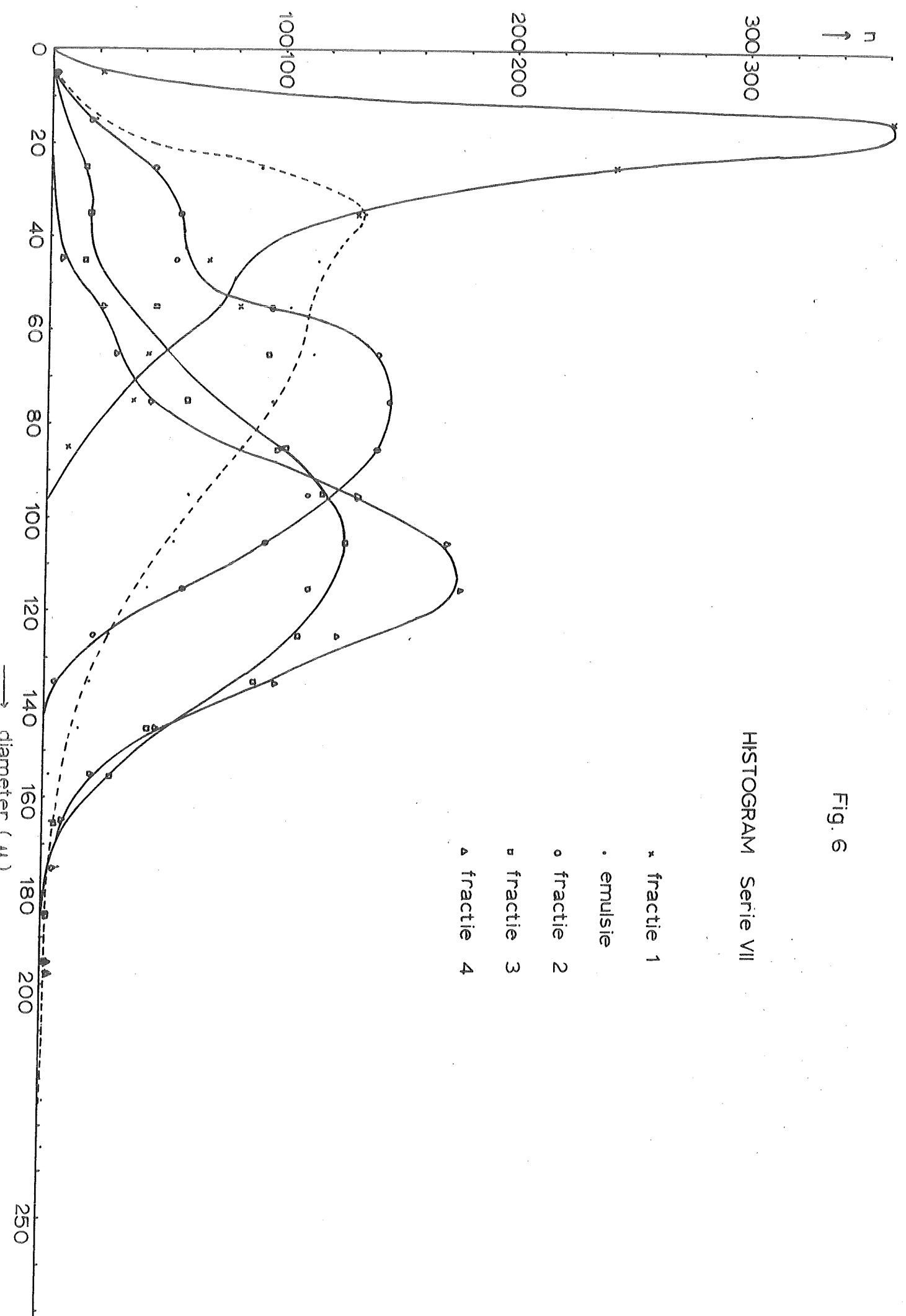
Titratiecurve hydrolyseproducten sebacylchloride

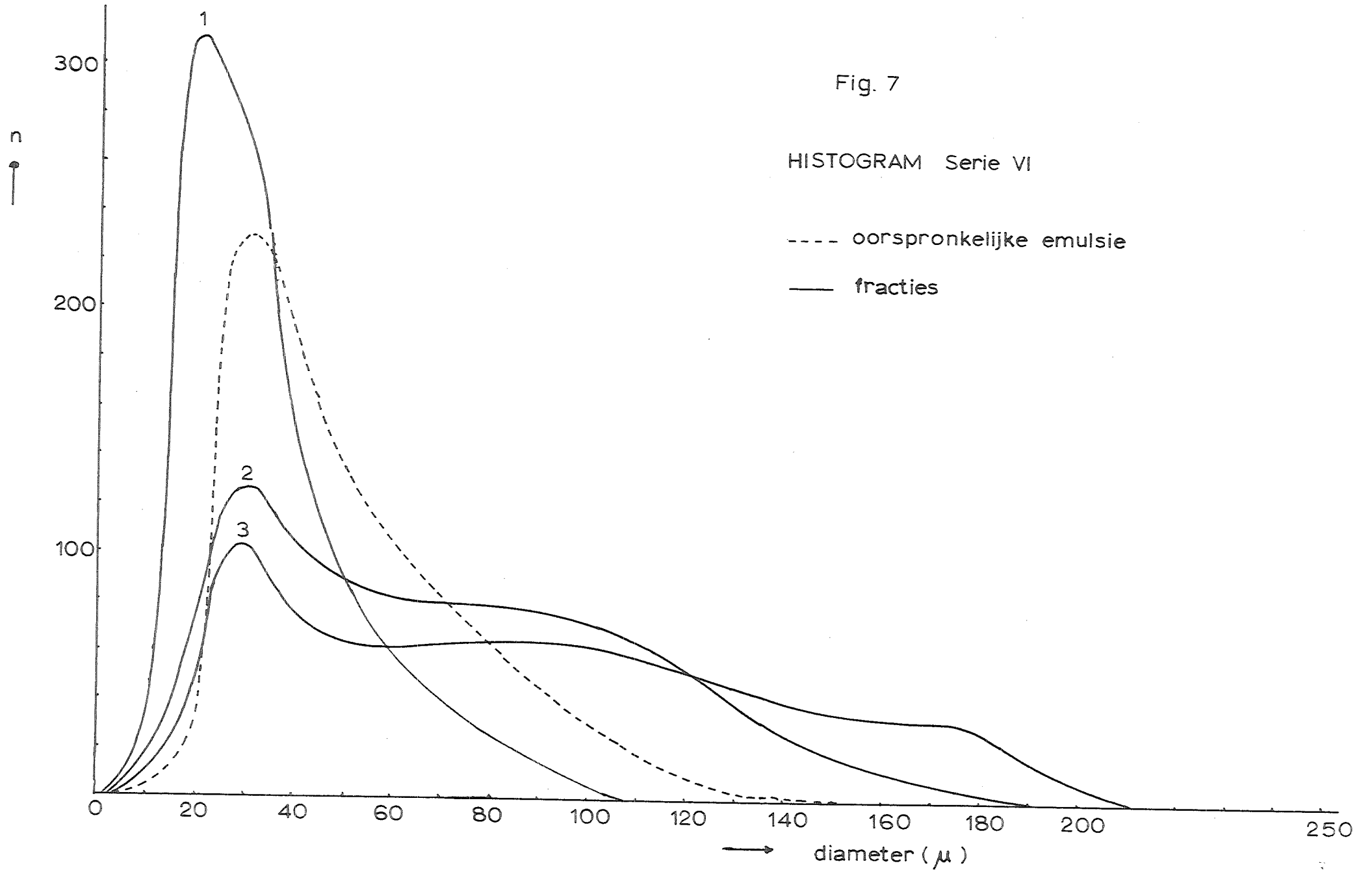
$c =$ equivalent hoeveelheid base

→ titratieverloop

Fig. 6

HISTOGRAM Serie VII





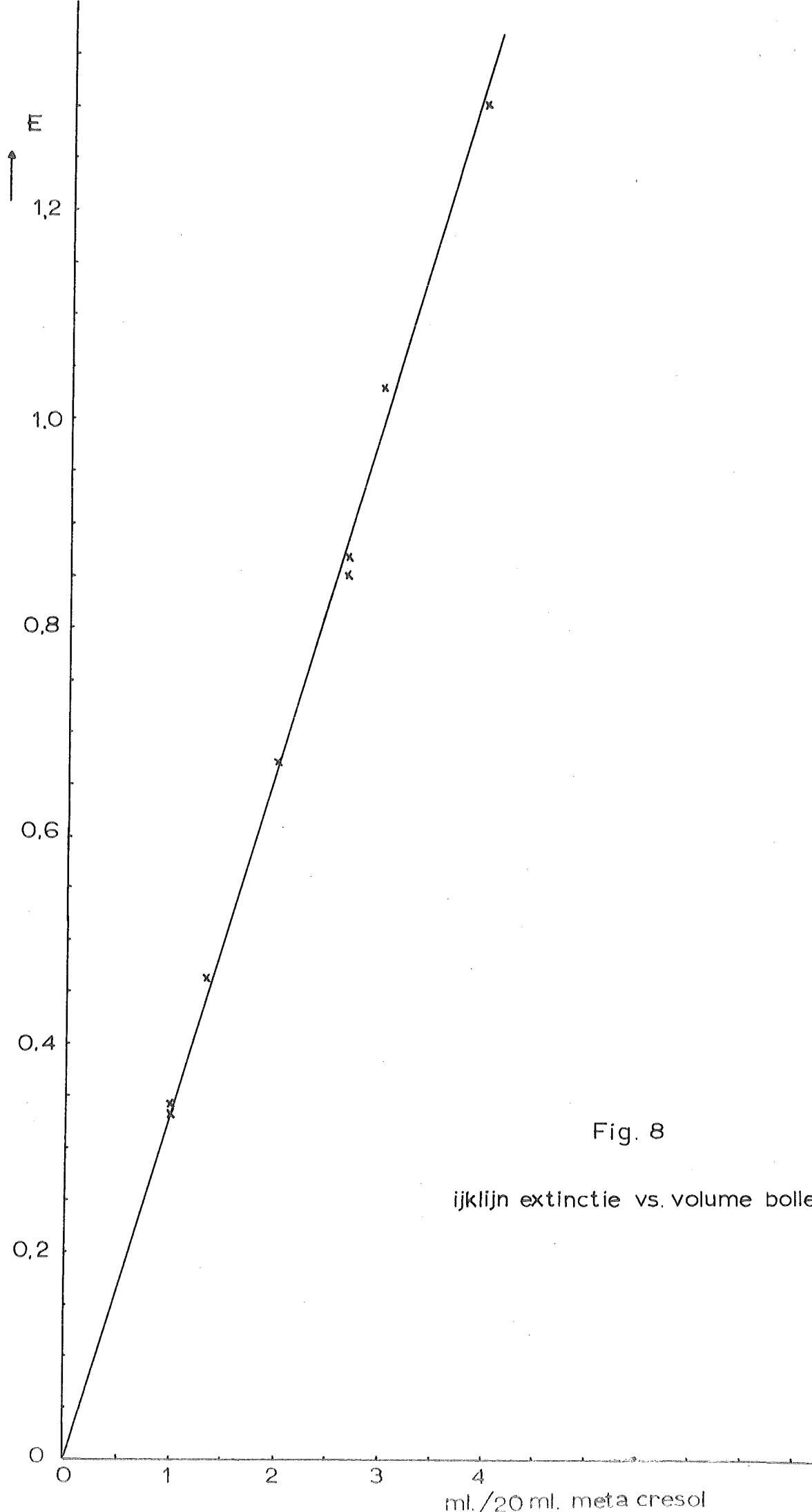
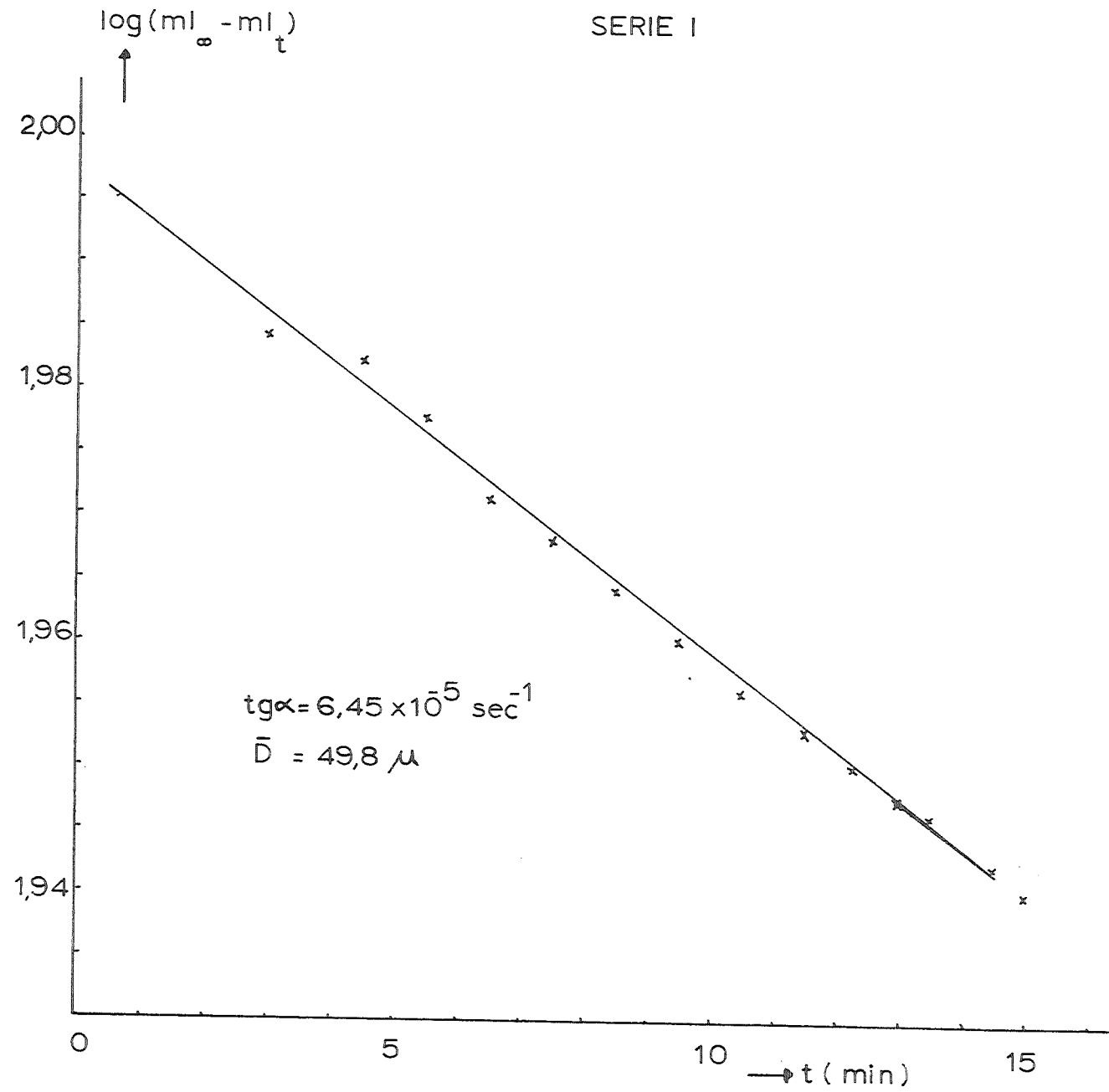
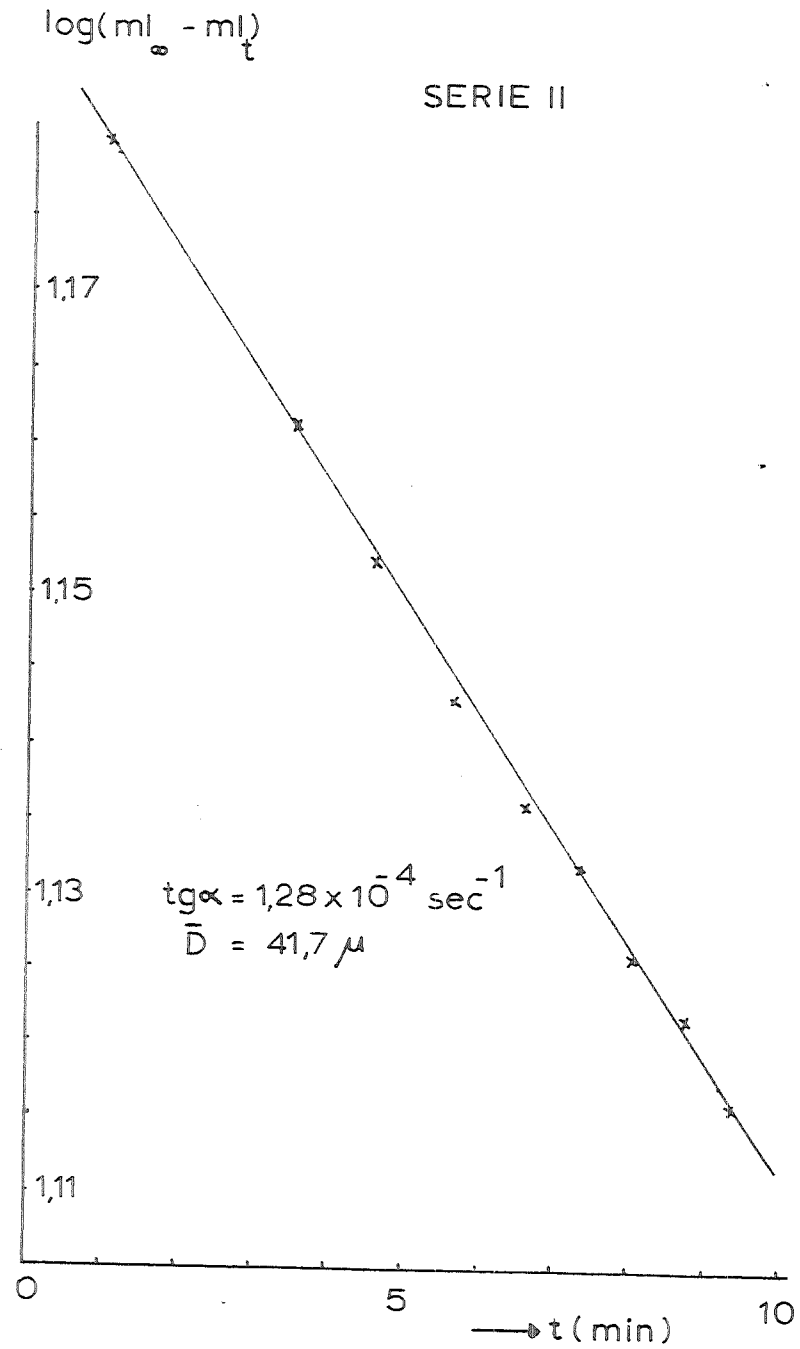
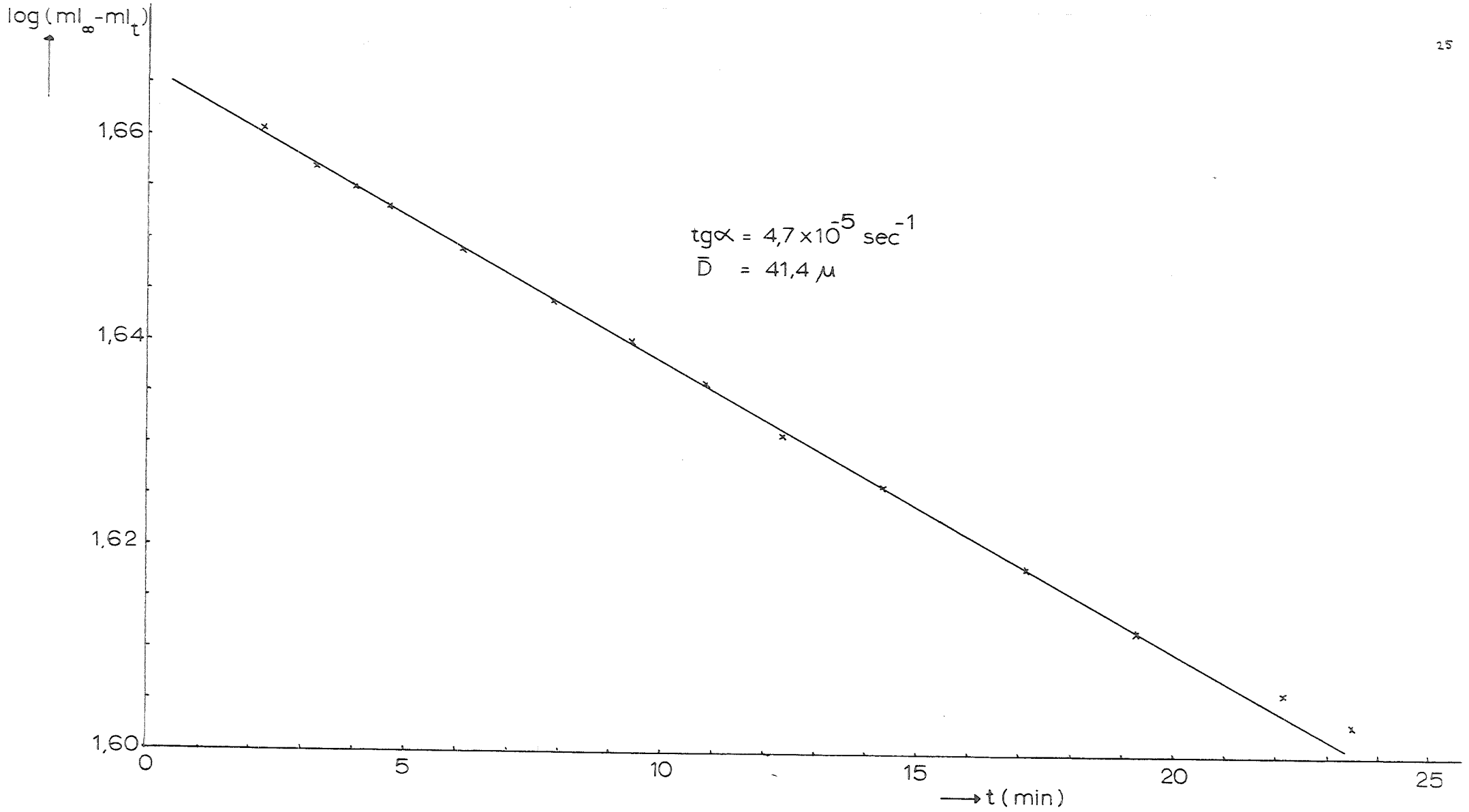


Fig. 8

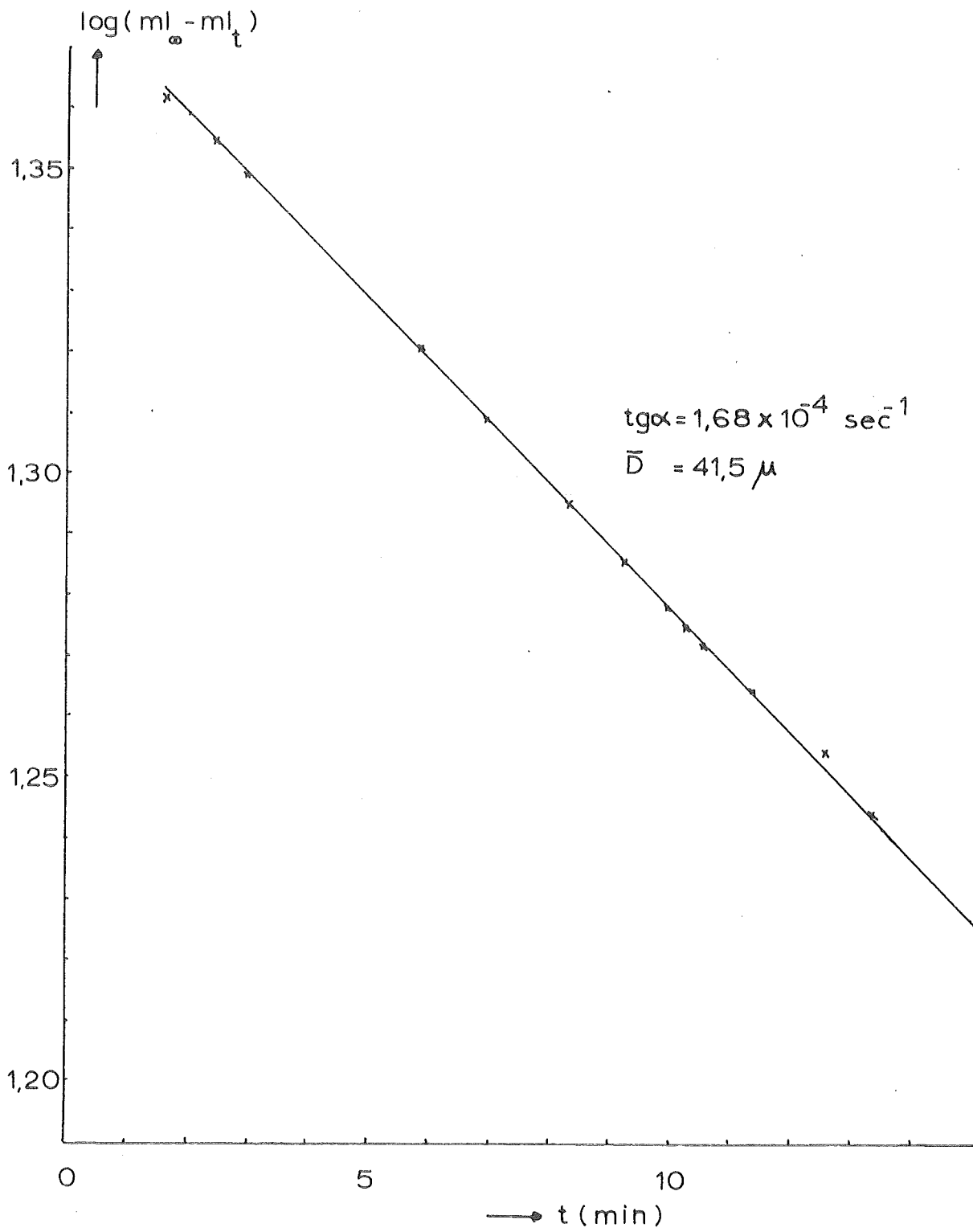
ijklijn extinctie vs. volume bolletjes

Hydrolyseverloop

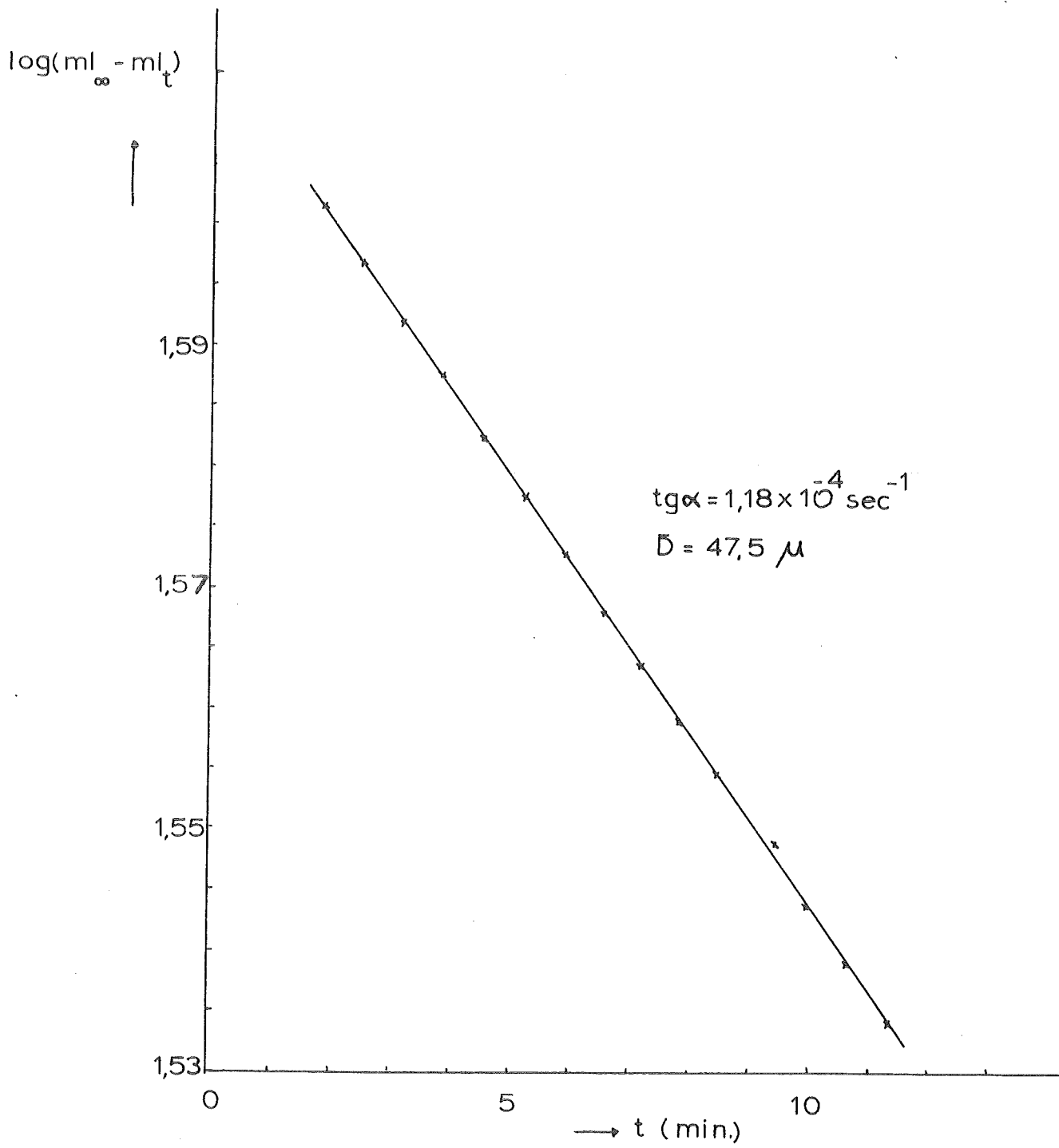




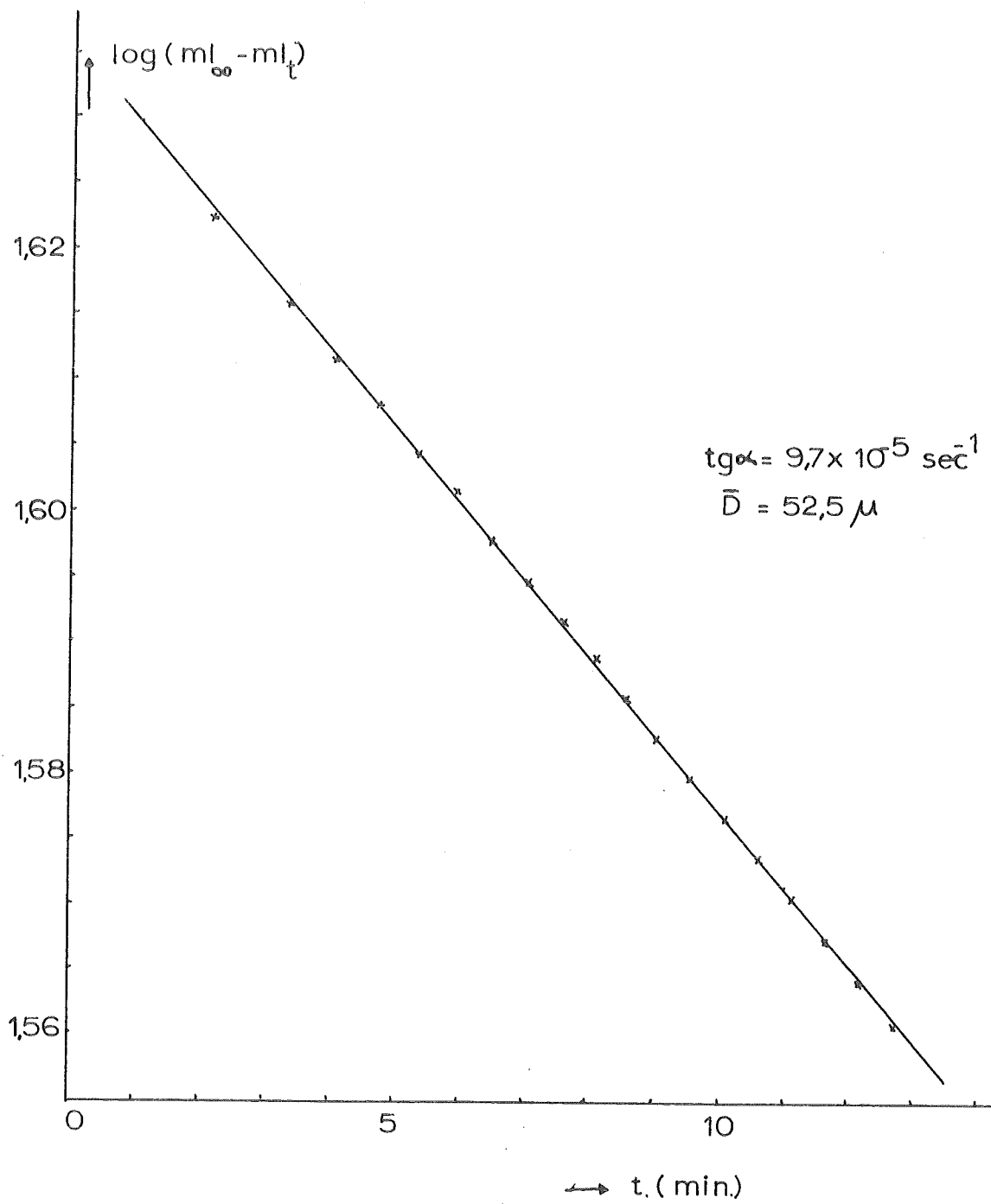
Hydrolyseverloop Serie III



Hydrolyseverloop Serie IV



Hydrolyseverloop Serie V



Hydrolyseverloop Serie VI

Verloop van de hydrolyseractie bij Serie VII

