

研究简报

反式-1,2-环己二醇在乙酸甲酯与水混合 溶剂中的溶解度

周彩荣, 王海峰, 石晓华, 高玉国, 蒋登高
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450000)

关键词: 反式-1,2-环己二醇; 乙酸甲酯; 溶解度; 激光检测技术; UNIFAC 模型

中图分类号: O 625.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 04-0810-04

Measurement and correlation of solubilities of *trans*-1,2-cyclohexanediol in methylacetate and water mixed solvent

ZHOU Cairong, WANG Haifeng, SHI Xiaohua, GAO Yuguo, JIANG Denggao

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China)

Abstract: The solvent extraction method was used to obtain *trans*-1, 2-cyclohexanediol in the synthesis from cyclohexene and hydrogen peroxide. On the basis of the phase equilibrium for *trans*-1, 2-cyclohexanediol in methyl acetate, by using the laser monitoring technique, the solubilities of *trans*-1,2-cyclohexanediol in methyl acetate and water mixed solvent were measured in a larger temperature interval. A solubility UNIFAC model was proposed. The model was verified with experimental data in ternary systems of water+methyl acetate+*trans*-1,2-cyclohexanediol, and the solubilities calculated with the model were in good agreement with experimental data.

Key words: *trans*-1,2-cyclohexanediol; methyl acetate; solubility; laser monitoring technique; UNIFAC model

引 言

根据本实验室前期研究结果知, 反式-1,2-环己二醇是在酸性和大量水存在的条件下所得到的, 为了把反式-1,2-环己二醇从反应液中萃取出来, 本工艺所采用的萃取剂是乙酸酯类, 需要获得反式-1,2-环己二醇在这些酯类与水混合溶剂中的溶解度数据, 因而对反式-1,2-环己二醇进行相关固液相平衡的研究是必要的。本文采用激光监视技术测定了反式-1,2-环己二醇在乙酸甲酯和水混合溶剂

中的溶解度, 并用 UNIFAC 模型进行了关联。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的反式-1,2-环己二醇是本实验室由环己烯一步氧化合成反应制备得到^[1], 其粗品 [熔点 (90±2)℃] 经乙酸乙酯溶剂 3 次重结晶后, 熔点达到 102.7 ~ 103.8℃^[2] (文献值 102 ~ 104℃^[3]), 熔化热 16.368 kJ·mol⁻¹^[1], 经气相色谱分析纯度可达到 99.5%以上; 乙酸甲酯为市售分析纯

2006-07-12 收到初稿, 2006-08-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 周彩荣 (1958—), 女, 博士, 教授。

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (0211020800); 河南省杰出人才创新基金项目 (01210011900)。

Received date: 2006-07-12.

Corresponding author: Prof. ZHOU Cairong. E-mail: zhoucairong@zzu.edu.cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (0211020800).

级试剂；水为实验室自制去离子二次蒸馏水。

1.2 溶解度测定

根据所测物系的性质和在有关的两元体系溶解度测定的经验基础上^[3-4]，本实验采用合成法^[3-7]对三元物系反式-1,2-环己二醇的溶解度进行测定。合成法测定溶解度实验装置图见文献^[3]。

1.3 实验过程与方法

安装好实验装置后，将研磨成粉状的溶质和溶剂按一定比例分别准确称量后加入溶解釜，开启磁力搅拌使固液两相混合，并向其中滴加一定量的水，开启激光监视系统来了解固体溶解状况，由晶

体管激光产生器产生的激光束由一侧进入溶解釜，从另一侧由光电转换器接受，并转化成信号由光强数码显示仪显示光强数值。起初，悬浮于液体中的固体颗粒使入射的激光大部分甚至全部被反射和遮蔽，光强显示仪上的读数很低，开启恒温水浴加热后，固体逐渐溶解进入液相，透射光强开始逐渐增加，直到固体物质的最后一粒晶粒溶解，物系变为均匀的液相，光强将达到最大值，记录该温度即为该物系点的平衡温度。

常压下，测定了反式-1,2-环己二醇+乙酸甲酯+水三元体系固液相平衡数据见表1。

表1 1,2-环己二醇(1)+乙酸甲酯(2)+水(3)三元固液相平衡数据

Table 1 Solid-liquid equilibrium data of *trans*-1,2-cyclohexanediol (1) + methyl acetate (2) + water (3)

T/K	$y_1 \times 100$	$y_2 \times 100$	$y_1(\text{cal}) \times 100$	ARD/%	T/K	$y_1 \times 100$	$y_2 \times 100$	$y_1(\text{cal}) \times 100$	ARD/%
mass ratio of methyl acetate to solvents is 0.2996					mass ratio of methyl acetate to solvents is 0.8002				
293.26	12.72	8.006	13.22	3.93	301.45	17.97	39.94	18.47	2.78
294.15	12.84	7.994	13.34	3.89	304.25	19.33	39.28	19.83	2.59
296.55	13.57	8.034	14.07	3.68	305.55	19.81	39.04	20.31	2.52
298.45	14.50	7.842	15.00	3.45	307.15	20.42	38.74	20.92	2.45
300.45	15.44	7.756	15.94	3.24	310.36	22.29	37.83	22.79	2.24
302.16	16.27	7.680	16.77	3.07	313.47	24.52	36.85	24.82	2.06
303.65	17.01	7.612	17.51	2.94	317.55	27.59	35.74	27.09	1.88
305.46	17.98	7.576	18.48	2.78	320.45	29.52	34.80	29.02	1.75
309.00	19.90	7.399	20.40	2.51	323.40	31.59	33.79	31.09	1.63
312.30	22.74	7.108	23.24	2.20	mass ratio of methyl acetate to solvents is 0.9001				
312.87	23.31	7.055	23.81	2.14	294.05	11.39	60.33	11.88	4.38
314.57	24.56	6.940	25.06	2.04	297.55	12.91	59.29	13.42	3.87
318.15	26.75	6.739	27.25	1.87	298.25	13.22	59.08	13.73	3.78
319.69	27.80	6.643	28.30	1.80	300.71	13.95	58.58	14.45	3.59
322.33	29.92	6.447	30.42	1.67	302.28	14.82	57.99	15.32	3.37
323.66	31.09	6.340	31.59	1.61	305.10	16.10	57.12	16.60	3.11
mass ratio of methyl acetate to solvents is 0.6006					305.78	16.38	56.93	16.88	3.05
294.20	15.28	22.25	15.78	3.27	307.75	17.60	56.10	18.10	2.84
295.68	15.90	22.09	16.40	3.14	311.15	19.15	55.05	19.65	2.61
297.25	16.41	21.98	16.81	3.07	312.85	20.33	54.24	20.83	2.45
298.91	17.51	21.67	18.01	2.86	316.05	22.03	53.08	22.51	2.27
300.66	18.69	21.35	19.19	2.68	319.30	24.06	51.70	24.56	2.07
301.82	19.28	21.20	19.78	2.59	322.67	26.03	50.36	25.56	1.79
304.75	20.90	20.77	21.40	2.39	323.25	26.19	50.25	25.76	1.63
305.25	21.28	20.67	21.78	2.35	mass ratio of methyl acetate to solvents is 1.000				
307.46	22.39	20.38	22.89	2.23	293.15	3.391	96.61	2.890	14.70
310.46	24.26	19.93	24.76	2.06	298.15	4.159	95.84	3.660	12.00
313.25	26.24	19.41	26.74	1.91	301.15	4.610	95.39	4.110	10.80
314.82	27.10	19.19	27.60	1.84	304.65	5.260	94.74	4.760	9.51
317.00	28.30	18.87	28.80	1.77	305.15	5.400	94.60	4.900	9.26
318.77	29.40	18.58	29.90	1.70	308.15	6.052	93.95	5.550	8.26
320.96	30.99	18.16	31.49	1.61	311.15	6.797	93.20	6.300	7.35
322.80	32.51	18.03	32.80	1.55	313.28	8.073	91.93	7.570	6.20
mass ratio of methyl acetate to solvents is 0.8002					315.78	8.571	91.43	8.070	5.83
295.76	14.55	41.11	16.05	3.22	318.63	9.792	90.81	8.690	5.44
298.76	16.44	40.39	17.54	2.93	321.35	10.82	89.68	9.820	4.84
					323.20	12.08	87.92	11.58	4.14

2 结果与讨论

根据固液相平衡的热力学原理, 溶解度 x 随温度 T 的变化关系可表示为

$$\ln(\gamma x) = -\frac{\Delta_m H}{R_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (1)$$

Fredenslund 在 1975 年提出了 UNIFAC 模型^[8], 多元组分混合物中组分 i 的活度因子用该模型可表示为

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2)$$

本文中涉及水和乙酸甲酯 2 种溶剂, 溶质为 1,2-环己二醇。在原型 UNIFAC 数据表里, 这些溶剂和溶质都可以拆分为原型 UNIFAC 参数表里已有的基团, 所以原则上可以用这些已有的基团来对这些体系进行模拟计算, 但由文献 [8] 知, 误差很大, 其相对误差的绝对值大部分都在 30% 左右, 所以按照上述方法来建立模型明显是不合适的, 需要重新来定义新的基团。

将反式-1,2-环己二醇 (记作 CHD) 整个分子看作一个新基团, 其余溶剂仍按照原型 UNIFAC 方法进行拆分为已有的基团。本文所涉及的基团划分及其基团表面积参数和体积参数见表 2, 基团相互作用参数见表 3, 本文新定义的基团和新得到的参数以下面加下划线来表示, 未加的为已有的基团和参数, 来源于文献 [8-9]。对新定义的基团其表面积参数和体积参数是由计算机程序与相互作用参数一起回归得到^[8], 结果见表 2、表 3。

表 2 UNIFAC 模型中 R_k 和 Q_k 值

Table 2 R_k and Q_k values of system of modified UNIFAC

No.	Group	R_k	Q_k
1	CHD	5.5914	5.016
2	H ₂ O	0.92	1.4
3	CH ₃ COO—	1.9031	1.728
4	CH ₃ —	0.9011	0.54

表 3 UNIFAC 模型中相互作用参数值

Table 3 Interaction parameters in modified UNIFAC

No.	Group		a_{mm}/K	a_{nm}/K
	n	m		
1	CHD	H ₂ O	<u>357.047</u>	<u>130.517</u>
2	CHD	CH ₃	<u>-199.524</u>	<u>639.524</u>
3	CHD	CH ₃ COO	<u>101.194</u>	<u>193.261</u>
4	H ₂ O	CH ₃ COO	-455.4	1135
5	H ₂ O	CH ₃	580.6	1318
6	CH ₃ COO	CH ₃	114.8	232.1

由反式-1,2-环己二醇的熔点和熔化焓数据, 结合二元体系实验所测得的溶解度数据, 通过式 (1) 可以得到不同温度下反式-1,2-环己二醇的实验活度因子。按照 Nelder 和 Mead 所提出的序贯搜索程序可编程计算得到反式-1,2-环己二醇的计算活度因子^[9-10]。以反式-1,2-环己二醇的实验活度因子与计算活度因子的差平方对实验点加合为目标函数, 可以对所要回归的交互作用参数、基团体积参数和表面积参数进行优化, 进而求得最优解, 结果见表 3。其目标函数和循环判断函数为

$$F = \sum_i \sum_j [\ln \gamma_{i, \text{实}} - \ln \gamma_{i, \text{UNIFAC}}]_j^2 \quad (3)$$

此处总和是对全部二元体系数据的所有组元 (i) 和所有数据点 (j) 的总和。

$$SD = \sum_i (F_i - \bar{F})^2 / n \quad (4)$$

通过二元体系的 UNIFAC 程序得到待回归的参数后, 就可以按照溶解度计算程序框图来计算和预测对于混合溶剂的三元体系的溶解度^[11]。首先给定溶解度一个初值 x_{ini} , 并同时赋予温度、交互作用参数、熔点和熔化热等数据, 按照 UNIFAC 程序计算出计算活度因子 γ_{cal} , 再将此活度因子代入式 (1) 计算出计算溶解度 x_{cal} , 将其与 x_{ini} 进行比较, 如果二者的绝对值之差小于一个预先给定的正数, 则输出结果 x_{cal} , 如果二者之差的绝对值大于该预先给定的正数, 就调整 x_{ini} 的值重新计算, 直到满足条件而输出。相对误差 (AAD) 定义为

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^N |(x_{i, \text{exp}} - x_{i, \text{cal}}) / x_{i, \text{exp}}|}{N} \times 100\%$$

式中 N 表示实验点数。由表 1 可见, 对三元体系预测值与实验值吻合良好。

3 结 论

(1) 用激光检测技术由合成法实验测定了 1,2-环己二醇在乙酸甲酯和水混合溶剂中的溶解度, 并测定了 1,2-环己二醇-水-乙酸甲酯三元物系的相平衡数据。

(2) 根据固液相平衡的热力学原理, 利用修正的 UNIFAC 模型关联了 1,2-环己二醇在二元固液相平衡物系的溶解度, 关联值与实验值符合良好。为有关混合物的分离提纯提供了必须的平衡条件以及基础工业数据。

符 号 说 明

AAD——相对误差, %

ARD——平均相对误差, %

a_{mm} , α_{mm} ——交叉相互作用参数, K

F——回归的目标函数

$\Delta_m H$ ——溶质的熔化热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q——体积参数

R——表面积参数

R_0 ——气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

SD——目标函数的标准平均方差

T——热力学温度, K

T_m ——溶质的熔点, K

x ——溶解度

y ——摩尔分数

γ ——溶质的活度因子

上角标

C——组合项

R——剩余项

下角标

cal——计算值

exp——实验值

k——基团

References

- [1] Zhou Cairong (周彩荣), Jiang Denggao (蒋登高), Wang Fei (王斐), Li Jiuju (李九菊), Li Huiping (李惠萍). Study on synthesizing *trans*-1,2-cyclohexanediol. *J. Sichuan University*(四川大学学报), 2002, **34** (5): 85-88
- [2] Zhou Cairong (周彩荣), Peng Guosheng (彭国胜), Zhang Yadong (章亚东), Jiang Denggao (蒋登高), Wang Fei (王斐), Li Jiuju (李九菊), Shen Xiaoqing (申小青). Study on thermodynamics properties of *cis*-and *trans*-1,2-cyclohexanediol. *J. Chem. Eng. Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2002, **16** (3): 237-241
- [3] Zhou Cairong (周彩荣), Jiang Denggao (蒋登高), Wang Fei (王斐). Measurement and correlation of solubilities of 1, 2-cyclohexanediol. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (9): 1412-1416
- [4] Zhou Cairong, Wang Haifeng, Jiang Denggao. Solubility of *trans*-1, 2-cyclohexanediol in some solvents. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, **13** (4): 560-563
- [5] Gao Yuguo, Zhou Cairong, Shi Xiaohua, Wang Haifeng. Solid-liquid equilibria of the *trans*-1, 2-cyclohexanediol + ethyl acetate+ water ternary system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, **51** (2): 412-415
- [6] Li Dianqing (李殿卿), Liu Dazhuang (刘大壮), Wang Fu'an (王福安). Measurement and correlation of solubilities of *p*-toluic acid. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2001, **52** (6): 541-544
- [7] Buchowski H, Ksiazczak A, Pietrzyk S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen bonding solids. *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**: 975-979
- [8] Wang Fei (王斐). Study on *trans*-1, 2-cyclohexanediol chemical engineering data [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2003
- [9] Wang Fu'an (王福安). Introduction to Chemical Engineering Data (化工数据导引). Beijing: Chemical Industry Press, 1995
- [10] Zhou Cairong (周彩荣). Study on synthesizing *trans*-1,2-cyclohexanediol with cyclohexene [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2004
- [11] Jürgen G Gmehling, Thomas F Anderson, John M Prausnitz. Solid-liquid equilibria using UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1978, **17** (4): 269-273