

文章编号:1007-6492(1999)04-0093-02

甲基对苯二酚溶解度的测定与关联

张立央, 蒋登高, 周彩荣, 刘启玉

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:为得到甲基对苯二酚的准确、完整的溶解度数据,以制备高质量的甲基对苯二酚,测定了甲基对苯二酚在苯、氯仿、水、乙醇和乙醚等溶剂中的溶解度,给出了不同温度下甲基对苯二酚在苯和氯仿中的溶解度方程,得出甲基对苯二酚易溶于水、乙醇和乙醚的结论,为液固相平衡、结晶过程研究和工程设计提供了依据。另外,经粗略估算表明,甲基对苯二酚与苯形成非理想溶液,而与氯仿形成理想溶液。

关键词:甲基对苯二酚;溶解度;结晶过程

中图分类号: TQ 243.1 **文献标识码:** A

甲基对苯二酚是一种重要的精细化工中间体,广泛应用于液晶、医药、塑料、有机合成等行业。它不仅是一种抑制剂、抗氧化剂,并且也可用作不饱和聚酯的高效稳定剂。国内主要将其用于BMC、SMC及胶化树脂等合成工艺中的添加剂,其特点是添加量少,热稳定较好,对树脂胶化时间影响不大。

目前,国内还没有甲基对苯二酚的生产厂家,有关研究也未见文献报道。为了满足国内需求,我们对该产品的合成工艺条件进行了系统研究。研究发现,要制备高质量的甲基对苯二酚,要求甲基对苯二酚的结晶和纯化过程有准确完整的溶解度数据。为此,测定了甲基对苯二酚在苯、氯仿、水、乙醇和乙醚等多种溶剂中的溶解度,并拟合了不同温度下甲基对苯二酚在苯和氯仿中的溶解度方程,且得到了甲基对苯二酚易溶于水、乙醇和乙醚的结论。

1 实验部分

溶解度测定在带夹套的饱和器中进行,溶液用电磁搅拌器搅拌,夹套内通恒温循环水,循环水的温度由改造的超级恒温器控制。经改造的超级恒温器,可控制其升温速度,最慢为几分钟升温0.01℃。甲基对苯二酚采用国外进口的纯品,其含量在99%以上,苯和氯仿采用分析纯苯和氯仿。

饱和溶液的制备过程如下:用分析天平称量苯和甲基对苯二酚,将其置于饱和器中,通循环水逐渐升温,直至溶质全部消失,然后再缓慢降温,当有极少量的溶质析出时,记录相应温度,每个数据点至少重复3次。

甲基对苯二酚的溶解度按下式计算:

$$S = 100 \times m_2 / m_1; \quad (1)$$

$$X = (S / M_2) / (S / M_2 + 100 / M_1) \quad (2)$$

式中: m_1 为溶剂的质量,g; m_2 为甲基对苯二酚的质量,g; M_1 为溶剂的分子量; M_2 为甲基对苯二酚的分子量; S 为溶解度; X 为溶质的摩尔分率。实验结果列于表1(回归系数 A 、 B 分别为12.08、-5715.4;相关系数 R 为-0.99927;溶解热 ΔH 为47.8 kJ/mol)与表2中。

表1 甲基对苯二酚在苯中的溶解度

温度/℃	S	X	X_j	ΔX
28.70	0.1621	0.00102	0.00107	0.04909
32.10	0.2043	0.00128	0.00127	-0.00764
37.20	0.3025	0.00190	0.00179	-0.05799
43.11	0.4061	0.00255	0.00252	-0.01099
48.50	0.5323	0.00334	0.00336	0.00486
52.80	0.6764	0.00424	0.00422	-0.00512
56.40	0.8584	0.00537	0.00530	-0.01269
59.91	0.9521	0.00595	0.00629	0.05773
67.10	1.416	0.00883	0.00887	0.00430
79.30	2.5802	0.01597	0.01571	-0.01659

说明:相对误差 $\Delta X = (X_j - X) / X \times 100\%$; X_j 为反算的溶液中溶质的摩尔分率。

收稿日期:1999-09-06;修订日期:1999-10-11

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(974031900)

作者简介:张立央(1975-),女,浙江省慈溪市人,郑州工业大学硕士研究生。

表2 甲基对苯二酚在氯仿中的溶解度

温度/℃	S	X	X_j	ΔX
14.21	0.11746	7.3832E-4	7.5835E-4	0.02714
30.5	0.20208	0.00127	0.00128	0.00824
31.32	0.21969	0.00138	0.00131	-0.0507
38.82	0.26100	0.00164	0.00164	0
48.81	0.35330	0.00222	0.00217	-0.0214
56.21	0.40396	0.00253	0.00263	0.03764

说明: $A = 2.579$, $B = -2805.6$, $R = -0.9972$, $\Delta H = 23.3 \text{ kJ/mol}$.

2 结果与讨论

整理表1与表2中实验数据发现,固液相平衡时,饱和液中甲基对苯二酚的摩尔分率 X 的对数与绝对温度的倒数呈线性关系:

$$\ln X = A + B/T, \quad (3)$$

按式(3)关联实验数据,所得 A , B 值及相关系数 R 值分别列于表1与表2中,据此式反算的溶液中溶质的摩尔分率 X_j 值及相对误差 ΔX 也分别列于表1与表2中.可见,方程式(3)较满意地表征了实验结果.根据溶解度随温度变化的 Arrhenius 规律,由式(3)中的斜率 B 求出溶解热 ΔH ,列入表1和表2中.甲基对苯二酚在苯中的溶解热大于在氯仿中的溶解热.

如果甲基对苯二酚-苯与甲基对苯二酚-氯仿两体系为理想溶液,那么根据文献[1],有:

$$\ln X = \Delta H_m (T^{-1} - T_m^{-1})/R \quad (4)$$

式中: ΔH_m 为熔化热; T_m 为熔点; X 为溶液中溶质的摩尔分率.

由文献[2]可知,甲基对苯二酚的熔点 $T_m =$

398 K, 甲基对苯二酚的熔化热可根据有机物熔化热与熔点间的经验规律估算^[3]:

$$\Delta H_m = (10 - 16) \times 4.184 T_m, \quad (5)$$

若取上限 $\Delta H_m = 26644 \text{ J/mol}$, 则式(4)可写为:

$$\ln X = -3204/T + 8.051; \quad (6)$$

若取下限 $\Delta H_m = 16652 \text{ J/mol}$, 则式(4)可写为:

$$\ln X = -2003/T + 5.032. \quad (7)$$

与表中 B 值相比较可看出,表1中的 B 与其相差较远,说明甲基对苯二酚的苯溶液偏离理想溶液较远;而表2中 B 在其范围之内,则说明甲基对苯二酚-氯仿溶液接近理想溶液.

3 结论

实验测定了甲基对苯二酚在苯与氯仿中的溶解度,据此,可以选定甲基对苯二酚纯化过程的工艺条件.同时还发现,不同温度下的溶解度数据符合 Arrhenius 规律,据此可求得溶解热.经粗略估算表明:甲基对苯二酚的熔化热和它在苯中的溶解热相差较远,所形成的溶液为非理想溶液;而其在氯仿中的溶解热与熔化热较接近,所形成的溶液接近理想溶液.

参考文献:

- [1] BARES Jrl. Collection of Problems in Physical Chemistry [M]. New York: Pergamon Press, 1961. 247.
- [2] MOHINDRA H, CHAWLA. A novel cerium(IV) - based conjunction catalyst for aromatic hydroxylation[J]. Tetrahedron, 1988, 44(4): 1227-34.
- [3] 童景山, 李 敏. 流体热物理性质的计算[M]. 北京: 清华大学出版社, 1982.

Measurement and Correlation of Solubility of Methylhydroquinonol

ZHANG Li - yang, JIANG Deng - gao, ZHOU Cai - rong, LIU Qi - yu

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to obtain the perfect solubility data of methylhydroquinonol to prepare high quality methylhydroquinonol, the solubility of methylhydroquinonol in benzene, chloroform, water, ethyl ether and ethyl alcohol has been measured. The equations of solubility of methylhydroquinonol in both benzene and chloroform at different temperatures are given. The conclusion that methylhydroquinonol easily dissolves in water, ethyl ether and ethyl alcohol is reached. It provides a base for the research work of phase equilibrium of liquid - solid, crystallization process and engineering design. In addition, according to rough calculation, methylhydroquinonol and benzene form a non - ideal solution, while methylhydroquinonol and chloroform form ideal solution.

Key words: methylhydroquinonol; solubility; crystallization process