

文章编号 :1007 - 649X(2001)01 - 0097 - 03

苯甲酸溶解度的测定及关联

刘江鹄¹,陈忠民²,田洪河²,李殿卿¹,刘大壮¹

(1. 郑州工业大学化工学院,河南 郑州 450002;2. 洛阳石油化工总厂,河南 洛阳 471000)

摘 要:为了回收、提纯 PTA 氧化残渣中的苯甲酸,采用激光监视技术由合成法测定了鲜见文献报道的苯甲酸在氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的溶解度.为了验证测定方法的可靠性,事先测定了苯甲酸在水、醋酸中的溶解度,与已有文献数据相比,一致性较好.用 Apelblat 等人提出的溶解度模型对实验数据进行关联,计算的溶解度与实验值符合良好.

关键词:溶解度;苯甲酸;激光监视技术;溶解度模型

中图分类号:O 625.5 文献标识码:A

0 引言

苯甲酸是一种重要的有机化工原料,广泛应用于增塑剂、防锈剂、食品添加剂等有机化工产品的合成.随着聚酯工业的发展,以 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 HBr 为催化剂由空气氧化对二甲苯生产精制对苯二甲酸(PTA)过程中产生了大量的残渣废料,即氧化残渣、精制母固残渣和水池废料.氧化残渣是这些废料中最主要、组成最复杂、分离回收难度最大的一种.通过分析发现,氧化残渣不仅含有一定量的 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 催化剂、对甲基苯甲酸、对羧基苯甲醛和对苯二甲酸,还含有大量苯甲酸,其含量占氧化残渣总量的 30%~40%.按美国 Amoco 公司的技术要求,所有氧化残渣应通过高温焚烧进行处理.但是每年全国数以万吨计的氧化残渣被焚烧将造成自然资源的严重浪费,有必要对氧化残渣进行分离回收,尤其是回收其中的主要组分苯甲酸.

对氧化残渣进行分离回收工艺的初步实验表明,最简单、最方便且成本最低的方法是溶剂萃取法.而由溶剂萃取法分离回收氧化残渣需要系统、全面的溶解度数据.目前只有苯甲酸在水及醋酸中的溶解度数据报道^[1,2].本文首先采用激光监视技术由合成法精确地测定了苯甲酸在水、醋酸中的溶解度,与文献值相比数据的一致性甚佳,证明了本文采用的溶解度测定方法的可靠性.随后

精确测定了尚未有文献报道的苯甲酸在氯仿、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的溶解度.为了给将来的回收装置提供设计参数,本文用 Apelblat 等人提出的溶解度模型对 6 个体系的实验数据进行了关联^[3].

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用水为去离子二次蒸馏水,苯甲酸、冰醋酸、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮均为市售分析纯试剂,其质量分数分别为 0.995,0.995,0.990,0.990,0.990 和 0.990.

1.2 溶解度测定方法

实验采用合成法^[4,5](Synthetic Method)测定苯甲酸在各种溶剂中的溶解度.测定装置是一带夹套的内部容积约 120 cm^3 的玻璃溶解釜.夹套与超级恒温水浴相连,由循环水使体系达到所需的温度.夹套温度的精度可控制在 $\pm 0.02 \text{ K}$ 左右.激光被用来观察和监视已知组成的固液体系中苯甲酸的溶解状况.激光监视装置由激光发生器、光电转换器和光强显示仪组成.溶解釜中装有磁力搅拌转子,以使固液两相充分混合.一只精度为 $\pm 0.05 \text{ K}$ 的玻璃水银温度计插入样品中准确量取体系温度.一只冷凝管直接与溶解釜相连,以

收稿日期:2000-10-01;修订日期:2001-01-10

基金项目:河南省科技攻关项目(001090230)

作者简介:刘江鹄(1977-),男,湖北省武汉市人,郑州工业大学硕士研究生.

万方数据

防溶剂在测定过程中散失.

苯甲酸和溶剂分别经精度为 ± 0.00001 g 的天平准确称量后加入溶解釜中,在搅拌下以 2 K/h 的升温速度加热.当最后一点苯甲酸溶解进入液相时,透过溶解釜的激光强度达到最大值,其光强由放在溶解釜另一侧的光电转化器转化后显示在光强数码器上.记录此时的温度即可得到该温度下的溶解度.由误差传递规则计算溶解度的测量精度,以苯甲酸的摩尔分数计对苯甲酸-水体系为 ± 0.00001 ,对其余 5 个体系为 ± 0.0001 .

表 1 苯甲酸在不同溶剂中的溶解度

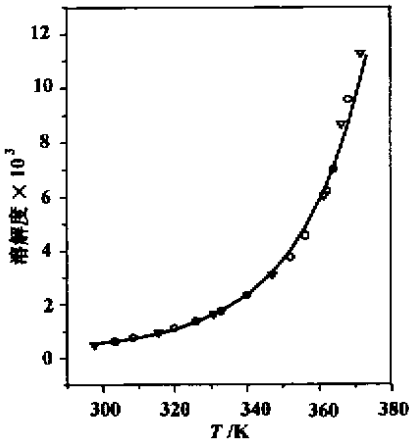
Table 1 Solubilities of benzoic acid in various solvents						
溶剂	T/K	$x \times 10^3$	$x_c \times 10^3$	T/K	$x \times 10^3$	$x_c \times 10^3$
水	298.15	0.503	0.536	345.95	2.880	3.002
	303.25	0.616	0.614	352.05	3.740	3.963
	308.45	0.743	0.715	356.25	4.571	4.827
	314.35	0.889	0.863	360.55	5.661	5.932
	320.05	1.076	1.246	362.25	6.195	6.444
	323.65	1.246	1.199	364.25	7.010	7.108
	325.95	1.353	1.307	366.75	8.748	8.047
	332.95	1.738	1.722	368.15	9.554	8.630
	340.05	2.309	2.318			
	298.95	154.4	152.8	333.95	331.6	335.2
	302.05	166.4	164.4	337.95	367.8	364.7
	305.25	174.8	177.2	341.65	396.7	393.9
醋酸	308.05	187.0	189.1	345.15	430.6	423.4
	310.45	199.5	199.8	349.65	468.7	464.0
	313.25	212.6	212.9	351.35	483.0	480.1
	318.25	238.4	238.3	354.75	516.4	513.9
	322.85	264.1	263.8	358.45	554.7	553.0
	325.55	277.4	279.8	362.25	599.2	595.8
	328.15	293.9	296.1	366.55	647.7	647.5
	332.05	319.4	321.9	370.65	682.2	700.4
	291.05	95.0	94.7	318.85	217.2	217.1
	294.45	105.5	105.9	320.75	228.6	228.3
	296.05	111.5	111.5	322.95	243.2	241.8
	299.45	124.5	124.1	325.45	258.2	257.8
氯仿	303.45	140.6	140.3	327.85	274.5	273.8
	306.15	152.6	152.1	329.85	285.1	287.7
	309.75	167.7	168.8	330.75	294.7	294.1
	312.75	183.8	183.8	331.25	297.4	297.7
	315.35	198.2	197.5			
	301.05	477.6	480.7	336.45	566.4	567.0
	302.15	481.4	482.1	340.05	577.4	580.5
	306.35	488.1	488.4	343.35	590.0	593.6
N,N-二甲基 基甲酰胺	310.05	495.0	494.9	346.05	601.5	605.0
	312.15	500.4	499.0	348.75	613.5	616.9
	316.55	510.4	508.4	351.25	624.3	628.4
	319.35	517.6	515.1	355.55	647.2	649.3
	323.35	528.1	525.5	358.05	660.5	662.1
	325.65	533.8	532.0	362.85	687.0	688.2
	329.05	542.8	542.2	366.85	712.6	711.5
	331.85	552.0	551.1	369.65	733.5	728.6

续表

溶剂	T/K	$x \times 10^3$	$x_c \times 10^3$	T/K	$x \times 10^3$	$x_c \times 10^3$
N,N-二甲 基乙酰胺	296.65	510.0	513.9	338.25	599.8	600.3
	302.45	519.0	519.4	341.35	609.8	611.1
	308.25	528.6	527.0	344.15	619.2	621.5
	313.05	537.1	534.9	347.95	634.0	636.3
	317.25	543.9	543.1	353.25	655.6	658.6
	321.55	553.5	552.6	356.85	671.5	674.9
	325.15	563.6	561.4	362.75	702.6	703.7
	328.55	572.1	570.4	366.85	726.1	725.2
	333.85	586.8	586.0	371.75	759.9	752.6
	296.35	516.2	520.5	338.85	608.2	609.0
	301.15	523.4	524.9	343.25	622.8	624.5
	305.05	530.2	529.5	347.75	639.4	641.6
N-甲基-2 -吡咯烷酮	307.95	535.3	533.6	351.15	653.5	655.5
	311.05	540.8	538.5	355.05	669.0	672.3
	314.25	547.0	544.2	359.85	693.3	694.5
	318.35	553.5	552.5	364.55	718.1	717.8
	321.95	560.7	560.5	369.05	744.6	741.6
	327.35	574.4	574.1	371.35	759.2	754.4
	333.55	591.3	591.9			

2 结果与讨论

实验测定的苯甲酸-水、苯甲酸-醋酸、苯甲酸-氯仿、苯甲酸-N,N-二甲基甲酰胺、苯甲酸-N,N-二甲基乙酰胺和苯甲酸-N-甲基吡咯烷酮 6 个体系固液相平衡结果列于表 1,其中 T 为绝对温度, x 为实验溶解度(摩尔分数).图 1 显示了苯甲酸在水中的溶解度随温度的变化情况,并与文献数据进行了比较.由图 1 可以看出,实验测定的溶解度与文献值符合良好,从而说明本文所测定的全部 6 个体系的溶解度数据是准确可靠的.



o — 实验值; ▽ — 文献值^[1]; — 模型计算值
图 1 苯甲酸在水中的溶解度
Fig.1 Solubility of benzoic acid in water
Apelblat 等人假定溶液的热焓随温度线性变

化,从 Clausius – Clapeyron 方程推得溶解度随温度的变化关系为^[3]

$$\ln x = a + b/T + c\ln T , \tag{1}$$

式中 : x 为溶质的摩尔分数 ; T 为绝对温度 ; a , b , c 为参数.

采用式 (1)对苯甲酸在 6 种溶剂中的溶解度进行了关联 结果也列于表 1 中.式 (1)中 , a , b , c 三参数对不同体系的回归结果和各体系计算溶解度与实验值的平均相对偏差列于表 2 中.平均相对偏差定义为

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{ci} - x_i}{x_i} \times 100\% \right| . \tag{2}$$

式中 : x 为实验溶解度 ; x_c 为计算溶解度 ; n 为实验点数.

由表 1、表 2 中数据可以看出 ,除了苯甲酸 – 水体系由关联方程 (1)计算的溶解度与实验值之间的误差稍大 ,对其它体系二者均符合良好 ,从而说明 Apelblat 等人的模型假设和提出的溶解度模型是合理的.

表 2 各体系中模型参数回归结果

Table 2 Parameters for correlation equations of different solvents

溶剂	a	b	c	$\sigma/\%$
水	-436.17	17177.5	65.1196	4.0
醋酸	-40.267	-96.9648	6.79126	0.8
氯仿	33.539	-3963.80	-3.92635	0.3
DMF	-90.845	3839.00	13.5547	0.4
DMA	-83.867	3580.58	12.4955	0.3
NMP	-81.053	3453.99	12.0784	0.3

3 结论

(1)采用激光监视技术 ,由合成法测定了苯甲酸在水、醋酸、氯仿、N ,N – 二甲基甲酰胺、N ,N – 二甲基乙酰胺、N – 甲基吡咯烷酮中的溶解度.除苯甲酸在水、苯甲酸在醋酸中的溶解度已有文献数据外 ,其余 4 个体系的溶解度为新测结果.

(2)采用 Apelblat 溶解度模型对实验数据进行关联 ,计算的溶解度与实验值符合良好.溶解度关联结果验证了 Apelblat 等人的假定是合理的.

(3)本文所测苯甲酸在 6 种溶剂中的溶解度数据和关联结果 ,可在氧化残渣回收工程设计和过程控制中发挥作用.

参考文献 :

[1] STEPHEN H , STEPHEN T. Solubilities of Inorganic and Organic Compound[M]. Oxford Pergamon Press ,1963.

[2] 夏 清.2,6 – 萘二甲酸提纯方法研究 [D].天津 :天津大学 ,1998.

[3] APELBLAT A , MANZUROLA E. Solubilities of o – acetylsalicylic , 3,5 – dinitrosalicylic , and p – toluic acid , and magnesium – DL – aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. J Chem Thermodyn ,1999 ,31 :85 – 91.

[4] ROBERTS K L , ROUSSEAU R W , TEJA A S. Solubility of long – chain n – alkanes in heptane between 280 and 350 K [J]. J Chem Eng Data ,1994 ,39 :793 – 795.

[5] JIANG Q , GAO G – H , YU Y – X , et al. Solubility of sodium dimethyl isophthalate – 5 – sulfonate in water and in water + methanol containing sodium sulfate[J]. J Chem Eng Data ,2000 ,45 :292 – 294.

Measurement and Correlation of Solubilities of Benzoic Acid in Different Solvents

LIU Jiang – chu¹ , CHEN Zhong – min² , TIAN Hong – he² , LI Dian – qing¹ , LIU Da – zhuang¹

(1. College of Chemical Engineering Zhengzhou University of Technology Zhengzhou 450002 ,China ; 2. Petrochemical Engineering Complex of Luoyang Luoyang 471000 ,China)

Abstract : Using a laser monitoring observation technique , the solubilities of benzoic acid in trichloromethane , N ,N – dimethylformamide , N ,N – dimethylacetamide and N – Methyl – 2 – pyrrolidone were , which has never been seen in literatures before , are determined by the synthetic method. To verify the reliability of the experimental method , the solubility of benzoic acid in water was measured before the experiments , which shows excellent consistency with the literature data. By means of Apelblat 's solubility model to correlate the experimental results , the calculated solubilities show good agreement with the experimental values.

Key words : 溶解度 ; benzoic acid ; laser monitoring observation technique ; solubility model