

文章编号:1007-6492(2002)01-0006-04

2-甲基-1,4对苯二酚合成反应动力学研究

周彩荣, 赵 蕾, 蒋登高, 张立央, 石晓华, 李九菊

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:在开发成功的2-甲基-1,4对苯二酚催化合成工艺过程的基础上,研究了硝基甲苯在催化剂作用下,合成2-甲基-1,4对苯二酚的反应动力学,提出连串反应机理,用体系生成物浓度变化量随时间的变化率表示体系的反应速度,建立了动力学模型,确定了模型中的参数,并对提出的动力学模型进行了实验验证.实验表明,在温度356.15~368.15 K范围内,反应的表现活化能 $E_a=67.7750\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,介于一般化学反应活化能 $40\sim 400\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,属于化学反应控制过程.

关键词:对硝基甲苯 2-甲基-1,4对苯二酚; 反应机理; 动力学模型

中图分类号: TQ 013.2 **文献标识码:** A

2-甲基-1,4对苯二酚,分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$,熔点 $125\text{ }^\circ\text{C}$,片状结晶.它被广泛用于液晶、医药、塑料、有机合成等行业.有关2-甲基-1,4对苯二酚的合成工艺国外有少量文献报道^{1,2},但鲜见有工程设计和工业生产所必需的反应动力学等基础理论方面的报道.本文在开发成功的2-甲基-1,4对苯二酚催化合成工艺过程³的基础上,对其反应机理进行了进一步研究,用体系生成物浓度变化量随时间的变化率表示体系的反应速度,建立了动力学模型,为2-甲基-1,4对苯二酚的合成的基础理论研究和工业化设计提供了参考依据.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料与仪器

对硝基甲苯、硫酸、乙醚、苯均为市售化学纯,催化剂为Lewis酸、第Ⅲ主族粉状金属元素.

仪器:T312-1型电动搅拌器、CTL-C型超级恒温水浴、XRC-1熔点测定仪、科创GC-900型气相色谱仪.

1.2 实验方法与分析

在装有调速搅拌器、回流冷凝器、温度计的三口烧瓶中加入适量水和浓硫酸,升至反应温度后加入一定量对硝基甲苯开始搅拌,并分批加入固体催化剂.在消除外扩散的条件下(搅拌转速大于

$600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),由恒温水浴严格控制反应温度的条件下,进行2-甲基-1,4对苯二酚催化动力学表征实验.反应过程中,每隔一定时间取样,用气相色谱采用内标分析法分析体系各组分浓度.

使用科创GC-900型气相色谱仪,配有双氢焰离子化检测器、热导检测器及KL色谱工作站.30 m \times Φ 0.53 mm毛细管柱,甲基硅氧烷为固定相,汽化室温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$,氢气流量 $7\text{ mL}/\text{min}$,氧气流量 $7\text{ mL}/\text{min}$,载气 N_2 流量为 $9\text{ mL}/\text{min}$,柱温 $180\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$.采用内标分析法,内标物为大茴香脑(色谱纯).

2 反应动力学

2.1 实验结果与讨论

为了验证和求解动力学方程,在不同条件下测定体系在不同反应时间对应的2-甲基-1,4对苯二酚的摩尔浓度,根据实测数据用试差法编程进行回归计算.在文献[3]所选择的较佳工艺条件下,进行4个不同温度下的反应,实验结果如表1所示.由实验数据,回归得到式(1),其中反应级数 $n=1.8877$.

由此得到反应速率方程为

$$r = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{A0} - C_E)^{1.8877}; \quad (1)$$

或

收稿日期:2001-10-20; 修订日期:2001-12-11

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(98403100)

作者简介:周彩荣(1958-),女,江苏省沭阳县人,郑州大学教授,博士研究生,主要从事精细有机合成、工程基础数据方面的研究.

表1 不同温度下目的产物分析结果及计算结果

Tab.1 Results of experiment and calculation at different temperature for 2-methyl-1,4-dihydroxybenzene

温度/K	实验号	时间/ min	$C_{E,exp}/$ ($\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{E,cal}/$ ($\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/ %
356.15	1	10	0.0084	0.0086	2.38
	2	15	0.0155	0.0159	2.58
	3	20	0.0230	0.0223	-3.04
	4	30	0.0312	0.0334	7.05
	5	40	0.0442	0.0425	-3.84
	6	50	0.0516	0.0502	-2.71
	7	60	0.0553	0.0566	2.35
359.15	1	5	0.0257	0.0246	-4.28
	2	10	0.0317	0.0316	-0.32
	3	15	0.0368	0.0377	2.44
	4	20	0.0429	0.0432	0.70
	5	30	0.0525	0.0525	0.00
	6	40	0.0602	0.0601	-0.17
	7	50	0.0664	0.0664	0.00
	8	60	0.0718	0.0717	-0.140
363.65	1	5	0.0147	0.0138	6.12
	2	10	0.0265	0.0252	4.90
	3	15	0.0339	0.0348	-2.66
	4	20	0.0461	0.0429	6.94
	5	40	0.0639	0.0657	-2.82
	6	50	0.0800	0.0736	8.00
368.15	1	15	0.0278	0.0268	-3.60
	2	20	0.0387	0.0377	-2.58
	3	25	0.0474	0.0466	-1.69
	4	30	0.0526	0.0541	2.85
	5	40	0.0636	0.0657	3.30

说明:浓硫酸与对硝基甲苯的质量比为 7.6; 催化剂与对硝基甲苯的质量比为 0.286; 反应时间为 50 min; 水与对硝基甲苯的质量比为 51.4.

$$kt = \frac{1}{0.8877} \left[\frac{1}{(C_{A0} - C_E)^{0.8877}} - \frac{1}{(C_{A0} - C_{E0})^{0.8877}} \right] \quad (1a)$$

反应刚开始时, 反应体系中, 2-甲基-1,4-对苯二酚不存在, 所以 $C_{E0} = 0$, 则式(1a)可写成:

$$kt = 1.1265 \left[\frac{1}{(C_{A0} - C_E)^{0.8877}} - \frac{1}{C_{A0}^{0.8877}} \right] \quad (2)$$

式(1)、(2)表明了反应体系中, 反应物大部分是 2-甲基-1,4-对苯二酚, 这符合动力学原理.

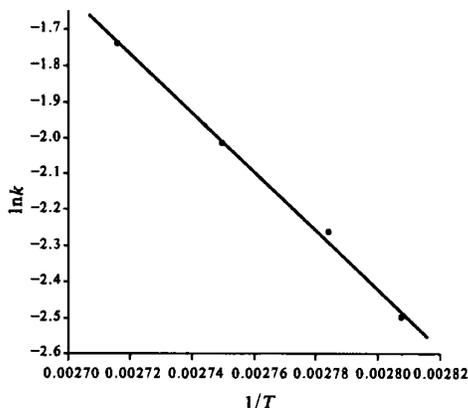
为了考察温度对动力学方程的影响, 根据表 1 中反应时间对应的 2-甲基-1,4-对苯二酚的实测数据, 以及回归出来的动力学参数, 计算出不同温度下所对应的表观速率常数 k 值, 见表 2.

由表 2 中数据, 对 k 取对数后, 作图 $\ln k \sim T^{-1}$ 呈线性关系, 如图 1 所示.

表2 不同温度下的表观反应速率常数

Tab.2 Relation between $\ln k$ and T^{-1}

序号	温度/K	$10^3 T^{-1}/K^{-1}$	速率常数 $k /$ ($\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$) $^{-0.8877} \cdot \text{min}^{-1}$
1	356.15	2.808	0.08228
2	359.15	2.784	0.10423
3	363.65	2.75	0.13388
4	368.15	2.716	0.17595

图1 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间关系Fig.1 Relation between $\ln k$ and $1/T$

用最小二乘法回归 Arrhenius 方程 $\ln k = -\frac{E_a}{RT}$

+ $\ln k_0$, 得到 $-\frac{E_a}{R} = -8151.4045$, $\ln k_0 = 20.4085$.

则 Arrhenius 方程可写为

$$\ln k = 20.4085 - 67775/(RT) \quad (3)$$

$\ln k$ 与 $1/T$ 的线性相关系数为 0.998, 说明 $\ln k$ 与 $1/T$ 很好地符合 Arrhenius 方程, 反应的表观活化能 $E_a = 67.775 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 活化能比较大, 说明温度对反应速度的影响较大, 同时也说明用对硝基甲苯催化合成 2-甲基-1,4-对苯二酚的反应过程属于化学反应控制过程.

2.2 动力学方程的验证

为了进一步验证动力学方程的正确性, 可将式(1)写为下述形式

$$r = \frac{dC_E}{dt} = k_0 \left[\exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] \cdot [(C_{A0} - C_E)^{1.8877}]$$

经积分式得

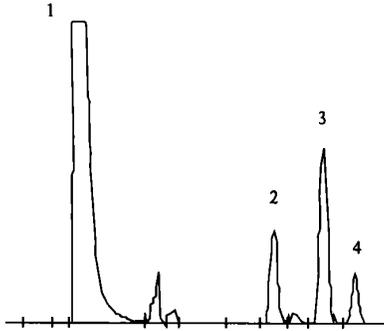
$$k_0 \left[\exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] t = 1.1265 \left[\frac{1}{(C_{A0} - C_E)^{0.8877}} - \frac{1}{C_{A0}^{0.8877}} \right] \quad (4)$$

式中: $k_0 = 7.2995 \times 10^8 (\text{ml} \cdot \text{L})^{-0.8877} \cdot \text{min}^{-1}$; $E_a = 67.7750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

将表 1 中的实测数值代入式(4), 计算出各实验点所对应的 2-甲基-1,4-对苯二酚的浓度, 然后与实验值进行比较, 其结果列在表 1 中. 从表中可以看出, 26 个数据点的平均相对误差小于

0.837%,最大误差不超过8%,说明所建立的动力学模型可用来描述2-甲基-1,4-对苯二酚催化合成的反应体系:

为了验证假设的反应过程成立,在上述工作的基础上,对反应液进行分析.反应液分析谱图如图2所示.从图中可以看出,反应液中比较显著的峰谱有4个:溶剂乙醚峰、内标物大茴香脑峰、目的产物1-甲基-1,4-对苯二酚峰和未知物峰.



1-乙醚; 2-未知物B;

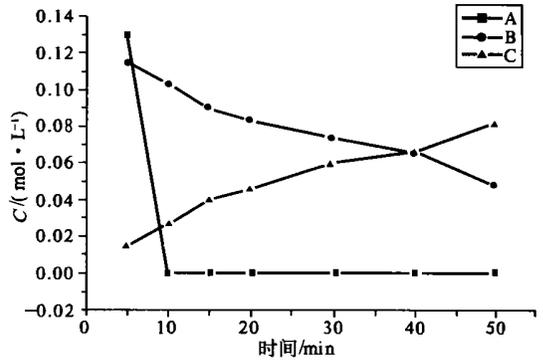
3-内标物; 4-2-甲基-1,4-对苯二酚

图2 反应液的气相色谱图

Fig. 2 GC spectra of reactive mixture

追踪反应进行过程中反应液的变化情况,每隔一段时间取样分析,结果见图3.发现反应液中未知物B的浓度一直可以检测出来,而其他中间物的浓度很小,几乎检测不出来;同时也发现反应物对硝基甲苯,在反应开始很短的时间内就基本上全部转化;而未知物B,反应刚开始生成量就很大,随着反应的进行其量逐渐减少.经河南省科学

院化学所进行质谱鉴定,确认未知物B是间硝基甲苯.



A-对硝基甲苯; B-中间物间硝基甲苯;

C-2-甲基-1,4-对苯二酚

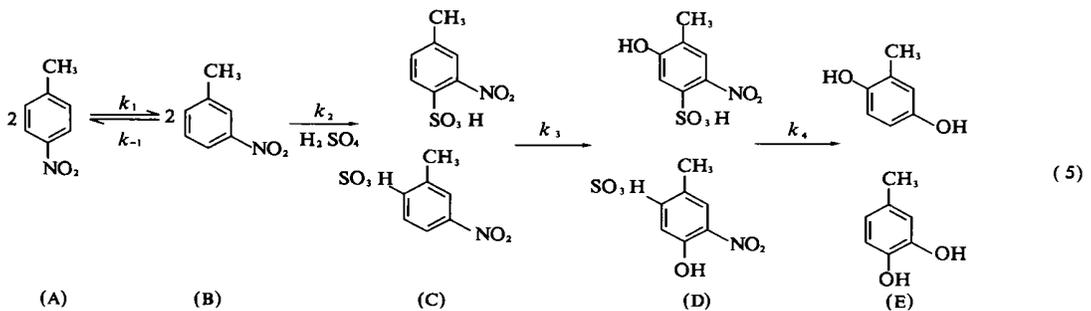
图3 反应时间与反应液主要组分浓度的关系

Fig. 3 Relationship between reactive time & Concentration of main compositions

3 反应动力学模型的建立

3.1 反应机理分析

对硝基甲苯在一定条件下可以发生异构化反应,重排生成间硝基甲苯,间硝基甲苯在一定条件下磺化,可以得到芳香烃类磺化物,使得苯环中碳原子受共轭 π 电子屏蔽的作用减弱,有利于苯环上的羟基化反应,而芳香烃上的磺酸基和硝基在酸性条件下可水解,以致于最终可得到目的产物2-甲基-1,4-对苯二酚,上述反应过程可视为一连串反应,其化学反应式可以用下式表示:



3.2 动力学方程的推导

由图2、图3的分析结果可知,在上述假设机理的四步反应过程中,可以确定中间物间硝基甲苯的磺化反应活化能最大,反应速度最慢,是速度控制步骤.那么,由原料到目的产物的反应过程属于连串反应,按照控制步骤原理^[4],连串反应的总速率等于最慢一步的速率,其反应速率为

$$r = \frac{dC_E}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = k'_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 C_B^2 = k_2 C_B^2. \quad (6)$$

反应过程中由于硫酸量过量,且浓度维持基

本上不发生变化,所以 $k'_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 = k_2$.由上述机理可知,对硝基甲苯的异构化反应属于快速达到平衡的可逆反应,因而,

$$C_B^2 = K_C C_A^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A^2, \quad (7)$$

故有,反应速率

$$r = \frac{dC_E}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A^2 = k C_A^2. \quad (8)$$

反应过程中,若生成4-甲基-1,2-邻苯二酚较少可忽略不计时,2-甲基-1,4-对苯二酚的生

成速度就是对硝基甲苯的转化速度,在反应进行到某一时刻时,2-甲基-1,4-对苯二酚的摩尔生成量就等于对硝基甲苯的摩尔转化量,因此式(8)也可以写成

$$r = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{A0} - C_E)^2 \quad (9)$$

式中: C_{A0} 为对硝基甲苯的初始摩尔浓度; C_E 为2-甲基-1,4-对苯二酚的生成摩尔浓度.

对式(9)进行积分,得到积分方程式为

$$kt = \frac{1}{(C_{A0} - C_E)} - \frac{1}{(C_{A0} - C_E)} \quad (10)$$

若生成4-甲基-1,2-邻苯二酚的量不容忽视时,则式(8)可写成

$$r = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{A0} - C_E)^n \quad (11)$$

对式(11)积分,当 $n \neq 1$ 时,得到积分方程为

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_{A0} - C_E)^{n-1}} - \frac{1}{(C_{A0} - C_E)^{n-1}} \right] \quad (12)$$

对硝基甲苯催化合成2-甲基-1,4-对苯二酚的反应属于复杂的液-液-固多相反应,影响因素较多,式(11)可视为表征该复杂反应过程的表观动力学模型,表观动力学模型中,反应级数 $n = 1.8877$.为消除反应过程中内外扩散对反应参数的影响,文中对搅拌条件和固体催化剂颗粒大小做了相应规定.

4 结论

(1) 对硝基甲苯在催化剂作用下进行的化学反应是一种液-液-固多相的催化反应,属于连串反应,其化学反应动力学表征方程可表示为

$$r = \frac{dC_E}{dt} = k(C_{A0} - C_E)^{1.8877}$$

(2) 在温度356.15~368.15 K范围内,反应的表观活化能 $E_a = 67.7750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,属于化学

反应控制过程.

符号说明

C ——有效摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

E_a ——表观活化能 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

k ——反应速率常数;

k_0 ——指前因子;

K_c ——可逆反应达到平衡时,平衡速度常数;

n ——反应级数;

r ——反应速率;

R ——通用气体常数 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

t ——反应时间, min ;

T ——反应温度, K ;

下角标:

cal——计算值;

exp——实验值;

0——初始

A, B, C, D, E——分别表示对硝基甲苯、间硝基甲苯、芳香磺化合物、中间物、2-甲基-1,4-对苯二酚.

参考文献

- [1] CHAWLA H Mbindra, SHARMA Kumar, CHAKRABARTY K et al. A novel cerium(IV)-based conjunction catalyst for aromatic hydroxylation [J]. *Tetrahedron*, 1988, 44(4): 1227-34.
- [2] ANDREA Marsella, SPIRIDON Agapakis, FRANCESCO plinna et al. Hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide catalyzed by cationic complexes of platinum(II) [J]. *Organometallics*, 1992, 11: 3578-87.
- [3] 张立央, 蒋登高, 周彩荣. 甲基对苯二酚的合成[J]. *精细化工*, 2000, 17(12): 735-37.
- [4] 宋世谟, 王正烈, 李文斌. 物理化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 289-10.

Kinetic Study on Synthesis of 2-Methyl-1,4-Dihydroxybenzene

ZHOU Cai rong, ZHAO Lei, JIANG Deng gao, ZHANG Li yang, SHI Xiao hua, LI Jiu ju

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

Abstract: Kinetics for the production of 2-methyl-1,4-dihydroxybenzene from 4-nitryl-methylbenzene by the effect of catalyst is studied on the basis of its synthesis the result shows that the whole reaction coincides with the chain reaction mechanism and the kinetic model of whole process is investigated and the values of model parameters are given. At last, the kinetic model is validated by experiments. The apparent activation energy is $E_a = 67.7750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ between 356.15 K and 368.15 K for the reaction. The reaction of synthesizing 2-methyl-1,4-dihydroxybenzene belongs to control production of chemical reaction because the apparent activation energy is in the range of 40~400 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: 4-nitryl-methylbenzene; 2-methyl-1,4-dihydroxybenzene; kinetics; reaction mechanism