

文章编号: 1005-8893 (2001) 02-0030-03

DDHI 在乙醇及乙醇-水溶液中溶解度的研究^{*}

叶青, 裘兆蓉, 王车礼, 宗封琦

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 测定了 DDHI 在乙醇及不同质量分数乙醇水溶液中的溶解度数据, 并采用经验方程、 M 方程对数据进行了关联, 经验公式的关联结果较好。

关键词: 麝香 DDHI; 乙醇; 溶解度

中图分类号: TQ 013.1 文献标识码: A

人造麝香 1, 1-二甲基-5, 7-二异丙基-6-羟基茛苕满 (简称麝香 DDHI) 为多环麝香, 有强烈的麝香香气。可替代其他人造麝香, 用于日化调香、定香。它具有其他人造麝香所没有的抗氧化性, 是近年开发的有前途的麝香型香料^[1]。反应得到的粗品 DDHI 中有较多杂质, 由于 DDHI 的熔点很高 (99.1 °C), 故一般通过溶剂结晶来提纯^[2]。

有关 DDHI 在不同质量分数乙醇水溶液中的溶解度的数据尚未见报导, 这对麝香 DDHI 生产过程中的结晶器的设计、开发都带来了一定程度的困难。故本文对 DDHI 在不同质量分数乙醇水溶液中的溶解度数据进行了测定和关联。

1 实验部分

1.1 实验试剂

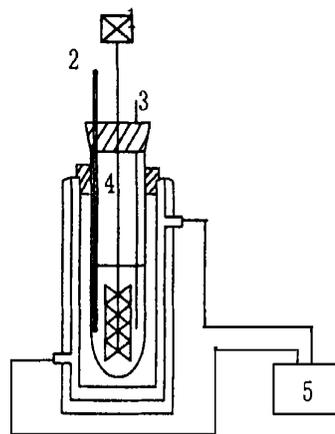
高纯 DDHI 为自己合成所得。将反应得到的粗品 DDHI 先经过高真空减压精馏, 然后将液态的 DDHI 加入 90% 的乙醇, 自然冷却到一定温度后, 进行真空抽滤, 抽滤后的固体 DDHI 真空干燥一定时间。重复以上操作, 反复结晶 5 次, 得到 DDHI 成品。由 DSC (熔点) 分析, 得出 DDHI 的熔点为

99.11 °C, 与文献 [1] (99 °C ~ 100 °C) 相符, 用色谱分析纯度大于 99.8%。

乙醇为分析纯试剂, 水使用离子交换树脂处理过的去离子水。

1.2 试验装置

见图 1。



1. 搅拌器; 2. 精密温度计; 3. 取样针;
4. 试样管; 5. 超级恒温槽

图 1 溶解度测定装置

1.3 实验方法

(1) 准确称取一定量的乙醇和水, 配制成溶液

* 收稿日期: 2001-03-02

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目 (296062)

作者简介: 叶青 (1968-), 女, 江苏常州人, 讲师。

并称取一定量的 DDHI。(2) 将称好的溶液及 DDHI 固体置于内管中并密封好。(3) 并放入超级恒温槽中进行恒温操作。(4) 打开搅拌器对物系进行搅拌。搅拌 3 小时。(5) 静置 1 小时使固体沉淀完全, 取样分析液相组成。(6) 重复 (3) ~ (5) 步。

1.4 实验装置的校验

为校验所用实验装置的可靠性, 在本实验过程中, 首先测定了萘在苯酚中的溶解度。其测定结果与文献 [3] 的数据比较见图 2。实验值与文献值的偏差为 0.2 K, 可见, 该装置可用来测定体系的溶解度。

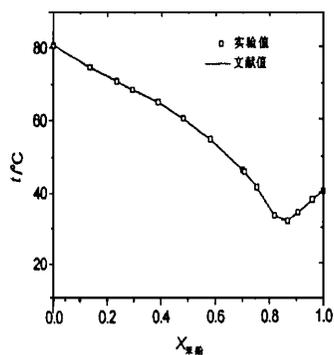


图 2 萘在苯酚中的溶解度

1.5 分析方法

平衡后的 DDHI 的浓度用惠普上海分析有限公司的 102GF 气相色谱仪、氢焰检测器、5%DC-710 固定液/101 白色担体、2 m × 4 mm 不锈钢柱分析 DDHI。条件: 柱温 200 °C、气化室温度 350 °C、检测器温度 220 °C、柱压 0.14 MPa、载气为氮气。

2 试验结果

DDHI 在乙醇中的溶解度数据见表 1, DDHI 在不同质量分数的乙醇水溶液中的溶解度数据见表 2。

表 1 DDHI 在乙醇中的溶解度

$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{DDHI}), \%$	$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{DDHI}), \%$
11.8	9.22	35.7	23.32
16.6	11.67	43.6	28.39
20.9	14.78	48.0	33.14
25.6	17.62	54.2	37.78
30.2	20.16	58.4	40.26

表 2 DDHI 在不同质量比的乙醇水溶液中的溶解度

条件	$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{DDHI}), \%$	$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{DDHI}), \%$
$w(\text{乙醇}) = 70.0\%$	9.4	2.07	39.2	3.08
	19.5	2.24	50.0	3.87
	29.5	2.56	59.7	5.47
$w(\text{乙醇}) = 75.0\%$	9.4	2.73	39.2	6.28
	19.5	3.83	50.0	7.72
	29.5	4.74	59.7	9.82
$w(\text{乙醇}) = 77.5\%$	9.4	4.01	39.2	11.23
	19.5	4.52	50.0	14.98
	29.5	8.17	59.7	18.83
$w(\text{乙醇}) = 80.0\%$	9.4	5.02	39.2	10.19
	19.5	6.03	50.0	14.57
	29.5	8.76	59.7	21.88
$w(\text{乙醇}) = 82.5\%$	9.4	6.81	39.2	14.71
	19.5	8.72	50.0	18.64
	29.5	11.23	59.7	24.05
$w(\text{乙醇}) = 85.0\%$	9.4	8.08	39.2	17.24
	19.5	10.8	50.0	22.98
	29.5	13.64	59.7	30.90
$w(\text{乙醇}) = 87.5\%$	9.4	10.23	39.2	27.11
	19.5	14.46	50.0	32.08
	29.5	19.79	59.7	47.06
$w(\text{乙醇}) = 90.0\%$	9.4	12.96	39.2	30.72
	19.5	15.57	50.0	43.33
	29.5	22.94	59.7	53.57
$w(\text{乙醇}) = 92.5\%$	9.4	19.30	39.2	40.57
	19.5	24.59	50.0	56.58
	29.5	34.37	59.7	64.81

3 讨论

虽然固体在液体中的溶解度数据对于结晶等分离过程非常重要, 但与汽液平衡和液液平衡相比, 溶解度数据很缺乏, 尤其在混合溶剂中的数据更少。因此, 溶解度的估算和预测具有重要的实际意义。

对于固体溶质在混合溶剂中的溶解度的估算, 目前用的较多的是经验方程和 λ_h 方程, 本研究分别用经验方程和 λ_h 方程对实验数据进行了关联。

3.1 经验方程

对于一个确定的物系, 温度是溶解度最重要的影响因素, 本文采用如下多项式回归溶解度数据。

$$x = at^3 + bt^2 + ct + d$$

式中 x 为溶质 DDHI 的质量分数, t 为溶解温度, °C。结果如表 3 所示。

用经验公式对温度与溶解度关联, 其准确性相当高, 对每一浓度都可得到确切的溶解度与温度的关联式, 但它不能外推。

表 3 经验公式的回归参数及相对误差

w (g 乙醇/100 g 水)	$a \times 10^7$	$b \times 10^5$	$c \times 10^2$	$d \times 10^2$	R
70.0	3.38	-1.93	1.646	0.058	0.997
75.0	2.10	-0.96	1.695	0.117	0.998
77.5	-3.63	6.51	3.452	-0.003	0.998
80.0	8.05	-4.12	2.497	0.283	0.999
82.5	31.20	0.78	5.209	0.156	0.995
85.0	14.30	8.06	4.763	0.414	0.997
87.5	31.90	22.35	3.575	0.882	0.997
90.0	-13.02	23.50	13.628	-0.270	0.997
92.5	-19.57	25.14	16.065	0.024	0.996

表 4 DDHI 在乙醇-水溶液中的溶解度关联结果

w (g 乙醇/100 g 水)	$\lambda \times 10^3$	$h \times 10^{-4}$	$\frac{\sum x_{exp} - x_{cal} \times 100}{x_{exp}}$
70.0	0.112	4.021	14.25
75.0	0.431	2.850	22.54
77.5	1.054	1.508	26.76
80.0	2.582	1.266	13.99
82.5	3.146	1.169	21.31
85.0	4.421	0.910	19.22
87.5	6.016	0.631	11.37
90.0	6.810	0.423	23.85
92.5	8.065	0.296	22.21

3.2 λh 方程

λh 方程是 Buchowski^[4] 等人研究了溶剂的活度、溶解度与温度的关系, 导出的二元体系中的溶解度模型方程。其方程形式如下:

$$\ln [1 + \lambda (1 - x_1) / x_1] = \lambda h (T^{-1} - T_{m1}^{-1})$$

式中 x_1 为 DDHI 在混合溶液中的摩尔分数, T_{m1} 为 DDHI 的熔点, λ 、 h 为方程参数。Domanska^[5] 认为如果将二元混合溶剂作虚拟一元组分处理, 则 λh 方程用于关联三元组分的数据能取得较好结果。故本文采用 λh 方程关联了实验结果。DDHI 的物性数据由文献 [1] 查得, $T_m = 99.11 \text{ }^\circ\text{C}$ 。DDHI 在不同乙醇-水浓度溶液中回归的 λ 、 h 数值及用 λh 方程计算的 DDHI 的组成与实验值的平均偏差如表 4 所示。

对 DDHI 在不同乙醇溶液中的溶解度数据回归发现其平均偏差达 19.5%。偏差较大, 说明 λh 方程不适用研究 DDHI 在乙醇-水溶液中的溶解度。

4 结 论

(1) 建立了固体在混合溶剂中的溶解度测定装置并证明了它是可靠的。(2) 测定了 DDHI 在乙醇及不同质量分数乙醇水溶液中的溶解度, 且发现温度升高及乙醇的浓度增大, 有利于 DDHI 的溶解。(3) 用经验模型能很好在关联 DDHI 在不同质量分数乙醇水溶液中的溶解度, 但不能外推。(4) λh 方程用于计算 DDHI 在不同质量分数的乙醇水溶液中的溶解度误差较大。

参考文献:

- [1] 化工科技情报研究所. 世界精细化工手册(续编) [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1983. 933.
- [2] Donald W, Meyer P E. Using Crystallization for Organic Separations [J]. Chem Prog, 1990, 1: 50-59.
- [3] Stephen H, Stephen T. Solubility of Inorganic and Organic Compounds [M]. Oxford: Pergamon, 1963. 211-213.
- [4] Buchowski H, Ksiazek A. Solvent Activity Along Saturation Line and Solubility of Hydrogen-bonding Solids [J]. J Phys Chem, 1980, 84: 975-979.
- [5] Domanska U. Application of λh Equation in Mixed Solvents [J]. Fluid Phase Equilibria, 1987, 35: 217.

Solubilities of DDHI in Ethanol and Aqueous Solutions of Ethanol

YE Qing, QIU Zhao-rong, WANG Che-li, ZHONG Fen-qi

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The solubility of DDHI in ethanol and in aqueous ethanol solutions was measured, over the temperature range $10 \text{ }^\circ\text{C}$ to $60 \text{ }^\circ\text{C}$. The measurements were performed with ethanol solutions of (0.700-0.925) g of ethanol/1 g water. Empirical equation, λh equation were used to correlate the data, respectively. It was found that the empirical equation was the better correlation equation, the result of λh equation was not better.

Key words: musk DDHI; ethanol; solubility