

文章编号:1671-6833(2004)01-0057-03

三聚氰酸在二甲基亚砷中溶解度的测定与关联

任保增,袁晓亮,唐大惠,雒廷亮,王福安

(郑州大学化工学院,河南 郑州 450002)

摘要:用计算机在线检测的激光监视动态法测定三聚氰酸在二甲基亚砷中的溶解度,并分别用 Apelblat 溶解度方程和简化的溶解度方程对实验数据进行了关联. 关联结果分别为 $\ln x = -94.21 + \frac{3.162 \times 10^3}{T} + 13.80 \ln T$ 和 $\ln x = -0.863 - 0 - \frac{1.239 \times 10^3}{T}$, 所得平均相对误差分别为 0.55% 和 0.75%, 模型基本上可满足工程设计的需要.

关键词:三聚氰酸;二甲基亚砷;溶解度

中图分类号:TQ 021.2 **文献标识码:**A

0 引言

三聚氰酸(又名氰尿酸)是一种重要的有机合成中间体,广泛用于合成性能优良的树脂、粘合剂、农药、抗氧剂和消毒剂等. 三聚氰胺(又名蜜胺),是一种重要的氮杂环有机化工原料,与甲醛缩合,可制得数十种性质不同三聚氰胺甲醛树脂,广泛应用于许多行业中. 尿素法生产三聚氰胺过程中产生大量的主要含三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸、助滤剂等固体废物^[1],既污染环境,又浪费资源,急待开发分离回收技术,而三聚氰酸的溶解度是固体废渣分离回收和产品精制溶剂开发的关键. 为此,本文较为系统地实验测定了不同温度下三聚氰酸在二甲基亚砷中的溶解度,并用 Apelblat 溶解度方程和简化的溶解度方程对数据进行了关联.

1 实验部分

1.1 实验原料

三聚氰酸,化学纯,北京市兴津化工厂生产,含量 98%(质量分数),实验前进行了精制,最终含量可达 99.6%;二甲基亚砷,分析纯,含量 99.4%(质量分数),北京市兴津化工厂生产.

1.2 实验方法

本实验测定溶解度采用动态法^[2-6]. 实验装

置主要是一个带夹套的溶解釜,夹套中通来自超极恒温水浴的循环水,溶解釜内置磁力搅拌转子,使两相尽可能较快地达到相平衡. 再用激光监视器测定平衡点,并运用自行设计的有光电转换功能的激光接受转换器,将激光监视器的光信号转换成电信号,转换后的电信号被工作站接受,由计算机采集并对在线检测到的数据处理后进行体系的升温控制和平衡点判定.

准确称取一定量的溶剂(± 0.1 mg)加入带夹套的溶解釜中,再加入一定质量的溶质,待溶解之后再加入适当质量的溶质直至不溶解,然后缓慢升温(2 K/h). 激光监视系统观察固相的溶解情况,并由计算机采集信号. 随着溶解的进行,固相不断进入液相. 当最后一粒固体颗粒进入液相的瞬间,信号达到最大值,趋于稳定,工作站记录下此时的温度并停止升温. 这一温度即为给定体系组成所对应的温度.

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

实验测得的三聚氰酸的溶解度数据列于表 1. 其中, T 为热力学温度; x 为实验溶解度(摩尔分数); $x_{cal()}$ 和 $x_{cal()}$ 分别为用二参数模型(即简化的溶解度模型)和三参数模型(即 Apelblat 溶解度方程)所得溶解度的计算值(摩尔分数);

收稿日期:2003-09-20;修订日期:2003-11-20

基金项目:1999年度河南省杰出青年科学基金资助项目(9909)

作者简介:任保增(1962-),男,河南省新野县人,郑州大学副教授,博士,主要从事绿色过程工程与清洁生产技术方面的研究工作.

R_c)和 R_c)分别表示用两种模型的计算值的相

对误差 ($R = \frac{x - x_{cal}}{x} \times 100$) ; R_{ave} 表示平均误差

$$(R_{ave} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} |R_i|).$$

表1 不同温度下三聚氰酸在二甲基亚砜中的溶解度

Tab. 1 Solubility values of cyanuric acid in dimethyl sulfoxide at different temperatures

T/ K	x	x_{cal} ()	R_c)/ %	x_{cal} ()	R_c)/ %
300.93	0.006 977	0.006 872	- 1.50	0.006 952	- 0.40
303.75	0.007 119	0.007 140	0.29	0.007 171	0.73
304.70	0.007 234	0.007 232	- 0.00	0.007 248	0.19
305.85	0.007 313	0.007 343	0.41	0.007 343	0.41
306.05	0.007 475	0.007 362	- 1.50	0.007 359	- 1.60
308.25	0.007 600	0.007 578	- 0.30	0.007 546	- 0.70
309.97	0.007 719	0.007 749	0.39	0.007 697	- 0.30
311.65	0.007 827	0.007 918	1.16	0.007 850	0.29
312.15	0.007 951	0.007 969	0.23	0.007 896	- 0.70
320.60	0.008 867	0.008 847	- 0.20	0.008 740	- 1.40
323.25	0.009 011	0.009 132	1.34	0.009 030	0.21
324.15	0.009 141	0.009 230	0.97	0.009 132	- 0.10
330.25	0.009 806	0.009 905	1.01	0.009 864	0.59
330.95	0.009 952	0.009 984	0.32	0.009 952	0.00
338.15	0.011 002	0.010 812	- 1.70	0.010 928	- 0.70
R_{ave}			0.75		0.55

2.2 简化方程

王福安等^[7]根据 Prausnitz 提出的在温度变化不大时溶质活度系数的对数与温度的倒数呈线性关系的原理推导出方程(1),即简化的溶解度方程(二参数方程).

$$\ln x = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

2.3 三参数方程

Apelblat 等^[8]根据固液相平衡原理,推导出如下方程(2),即三参数方程.

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2)$$

2.4 关联结果

按上述方程式(1)和式(2)分别对所测得的溶解度数据进行关联,关联结果分别为 $\ln x = -0.863 0 - \frac{1.239 \times 10^3}{T}$ 和 $\ln x = -94.21 + \frac{3.162 \times 10^3}{T} + 13.80 \ln T$, 所得平均相对误差分别为 0.75 % 和 0.55 %, 关联结果如图 1、图 2 所示.

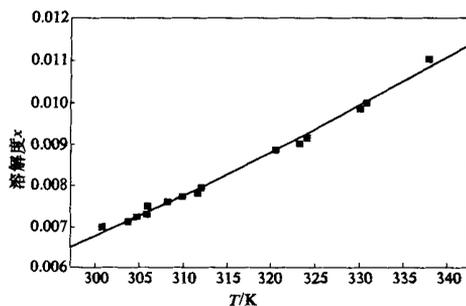


图1 三聚氰酸在二甲基亚砜中的溶解度数据及用二参数方程关联结果

Fig. 1 Solubility of cyanuric acid in dimethyl sulfoxide and correlation of Two Parameter Equation

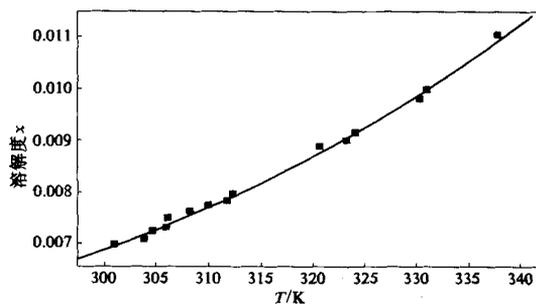


图2 三聚氰酸在二甲基亚砜中的溶解度数据及用三参数方程关联结果

Fig. 2 Solubility of cyanuric acid in dimethyl sulfoxide and correlation of Three Parameter Equation

3 结论

从实验结果看出,三聚氰酸在二甲基亚砜中较大的溶解度,而根据前所报道^[6]的三聚氰胺在二甲基亚砜中的溶解度数据,三聚氰胺在二甲基亚砜中也有相当大的溶解度,而且比三聚氰酸在二甲基亚砜中溶解度大一个数量级.因此,二甲基亚砜有望成为现行生产过程中分离回收固体废渣的优良溶剂.

参考文献:

- [1] 任保增,李晨,袁晓亮,等. 三聚氰酸在水中溶解度的测定与关联[J]. 郑州大学学报(工学版),2003,24(2):19~21.
- [2] MA Pei-sheng, XIA Qing. Determination and correlation for solubility of aromatic acids in solvents[J]. Chinese J Chem Eng,2001,9(1):39~44.
- [3] KENNETH L Roberts, RONALD W. Solubility of long chain *n*-alkanes in heptane between 280 and 350 K[J]. J Chem Eng Data,1994,39(4):793~795.
- [4] LI Dian-qing, LIU Da-zhuang, WANG Fu-an. Solubilities of terephthalic, *p*-toluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in *N*-methyl-2-pyrrolidone from 295.65 K to 371.35 K[J]. J Chem Eng Data, 2001,46:172~173.
- [5] LI Dian-qing, LIU Da-zhuang, WANG Fu-an. Solubilities of terephthalaldehydic, *p*-toluic, benzoic, terephthalic, isophthalic acids in *N,N*-dimethylformamide from 294.75 to 370.45 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 200:69~74.
- [6] 任保增,李晨,袁晓亮,等. 三聚氰胺溶解度的测定与关联[J]. 化工学报,2003,54(7):1001~1003.
- [7] 王福安,曹庭珠,赵天源,等. 喹诺酮类药物的溶解度模型[J]. 化工学报,1996,47(5):615~620.
- [8] APELBLATA, MANZUROLA E. Solubilities of *o*-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3,5-dinitrosalicylic, and *p*-toluic acid, and magnesium DL-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. Journal of Chemical Thermodynamics,1999,31:85~91.

Determination and Correlation of the Solubility of Cyanuric Acid in Dimethyl Sulfoxide

REN Bao-zeng, YUAN Xiao-liang, TANG Da-hui, LUO Ting-liang, WANG Fu-an

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

Abstract: The solubility of cyanuric acid in dimethyl sulfoxide is determined by synthetic method designed and installed with computer monitor on line. Results of these measurements are correlated with Apelblat equation and two parameters equation separately. Results of correlation are $\ln x = -94.21 + \frac{3.162 \times 10^3}{T} + 13.80 \ln T$ and $\ln x = -0.8630 - \frac{1.239 \times 10^3}{T}$, and the average relative deviations are 0.55% and 0.75% respectively. It reveals that these models can meet the requirements of engineering designing.

Key words: cyanuric acid; dimethyl sulfoxide; solubility