

文章编号: 1671-6833(2003)04-0042-04

# 1,2-环己二醇合成反应动力学的研究

周彩荣, 孙利民, 蒋登高

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 研究了环己烯在酸性催化剂作用下合成 1,2-环己二醇的反应动力学, 建立了动力学模型. 在酸性介质下, 以过氧化氢作为氧化剂进行氧化环己烯的反应, 表现的动力学方程为一级, 其反应式为:  $r_A = \frac{dc_A}{dt} = 1.59442 \times 10^5 \exp\left(-\frac{4810.18386}{T}\right) c_A$ , 该反应的表现活化能为  $39.992 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并对提出的动力学模型进行了实验验证, 二者符合较好.

**关键词:** 环己烯; 1,2-环己二醇; 动力学

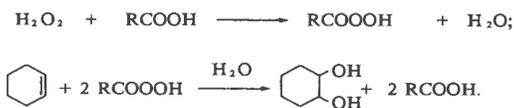
**中图分类号:** TQ 013.2 **文献标识码:** A

## 0 引言

由环己烯制取邻苯二酚的关键在于 1,2-环己二醇的合成. 目前, 以环己烯为原料采用定位法直接合成 1,2-环己二醇, 国内研究不多, 且都处于实验室研究阶段. 有关 1,2-环己二醇合成工艺条件的优化及其性能方面的研究尚未见报道<sup>[1~3]</sup>. 本文就其关键步骤 1,2-环己二醇的合成动力学进行探讨.

## 1 反应原理

由于环己烯与过氧化氢的反应为液液非均相反应, 该研究只是针对反应的表现动力学进行探讨. 鉴于过氧化反应和环氧化反应是在一个体系中进行的, 为此把过氧化反应的产物过氧酸看成中间体, 过氧酸生成后立即和环己烯进行氧化反应. 反应可视为不可逆反应.

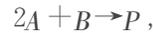


总反应方程式为



式中: R 为 H、烷基.

为方便起见, 将上式简单表示如下:



由于反应过程是滴加环己烯的氧化反应, 速度快, 过程较为复杂, 滴加的环己烯很快转化成各种中间体, 快速消失, 所以, 很难建立原料环己烯的消失速率方程. 本文将根据过氧化氢的消失速率进行反应的动力学研究. 若生成 1,2-环己二醇的动力学方程式为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^a c_B^b \quad (1)$$

如果在反应中保持或者可以看作  $c_B$  不发生变化, 则上式简化为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = Kc_A^a.$$

假如  $a=1$  时, 即为一级反应, 则

$$K = -\ln(c_A/c_{A0}) = -\ln(1-x_A) \quad (2)$$

针对这种假设, 我们做了不同温度下的 A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 的浓度 ( $c_A$ ) 与时间 ( $t$ ) 之间的关系.

## 2 分析方法的确定

### 2.1 分析原理

过氧化氢的常用分析方法为化学分析法, 即: 高锰酸钾法和碘量法, 本实验采用高锰酸钾法分析过氧化氢的浓度, 以确定表现动力学方程. 其分析反应原理为

收稿日期: 2003-08-24; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0211020800)

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和基础工程数



## 2.2 分析方法的验证

### 2.2.1 环己二醇的影响

在酸性条件下做空白试验,取1,2-环己二醇少许用蒸馏水溶解后再加一定比例的有机酸,再用高锰酸钾溶液滴定.结果发现当滴加几滴溶液时,溶液马上变红,可以认为在酸性条件下高锰酸钾和环己二醇基本上不发生反应.

### 2.2.2 甲酸的影响

取少量有机酸用水稀释后加入一定量的 $1\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液,然后用高锰酸钾溶液标定,发现滴加几滴后溶液开始变红,慢慢有褪色现象,也可以认为在酸性条件下,高锰酸钾与有机酸不反应.

### 2.2.3 环己烯的影响

取一定量的环己烯,用水稀释后加入 $1\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸,然后用高锰酸钾溶液标定,溶液马上由红色变为无色,证明在酸性条件下环己烯和高锰酸钾反应,但在本实验过程,我们是以滴加环己烯的加料方式来考察过氧化氢浓度变化的,环己烯的滴加速度很慢,溶液中有大量过氧化氢存在,可以认为滴加进去的环己烯基本上全部转化为目的产物1,2-环己二醇.

## 3 等温表观动力学方程式的确定

### 3.1 实验步骤

首先在 $40^\circ\text{C}$ 下合成过氧化有机酸,然后在一定温度下滴加环己烯,滴加速度 $25 \sim 40 \text{ min} / 11 \text{ mL}$ ,控制温度在指定温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围内;从开始滴加环己烯计时,每隔大约 $10 \text{ min}$ 取样分析测定过氧化氢的浓度,取出 $1 \text{ mL}$ 氧化反应液,用 $10 \sim 15 \text{ mL}$ 的冷水稀释,使其终止反应,然后用已知浓度的 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴定分析.

### 3.2 反应时间与过氧化氢浓度间的关系

对于用过氧化氢氧化环己烯生成1,2-环己二醇的反应系统,环己烯是不溶于水的,所以该反应属于液-液两相反应.但由于采用滴加环己烯的加料方式,反应系统中环己烯的量很少,而反应生成的1,2-环己二醇由于在水中的溶解度很大,所以很快就溶解到了水相中,故可以将该反应系统视为均相反应体系.在排除相际间扩散影响的前提下,反应时间与过氧化氢浓度间的关系见图1.由不同温度下的实验结果可见, $t$ 与 $\ln(c_A/c_{A0})$ 呈良好的线性关系,说明反应级数为一级的假设是正确的<sup>[9]</sup>.

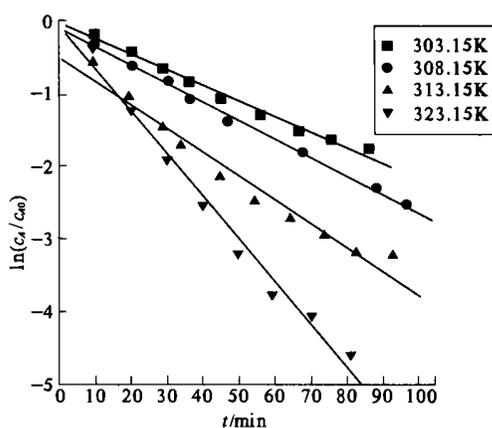


图1 反应时间与过氧化氢浓度间的关系图

Fig.1 Relationship on experiment results of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and time at different temperature

## 4 反应表观活化能的确定

为了考察温度对动力学方程的影响,根据不同反应时间对应的过氧化氢浓度的实测数据,以及由 $t$ 与 $\ln(c_A/c_{A0})$ 回归出来的动力学参数,计算出不同温度下的表观的反应速率常数 $K$ 值,见表2,以表中实验数据作 $\ln K \sim 1/T$ 图,见图2.由图2可见 $\ln K \sim 1/T$ 呈良好的线性关系.

表1 表观反应速率常数 $K$ 和温度 $T$ 之间的关系

Tab.1 Relationship between the reaction ratio constant  $K$  and temperature  $T$

$T/\text{K}$	$1/T$	$K/\text{min}^{-1}$	$\ln K$
303.15	0.003 30	0.021 46	-3.841 5
308.15	0.003 25	0.025 21	-3.680 5
313.15	0.003 19	0.032 30	-3.432 7
323.15	0.003 09	0.058 30	-2.842 2

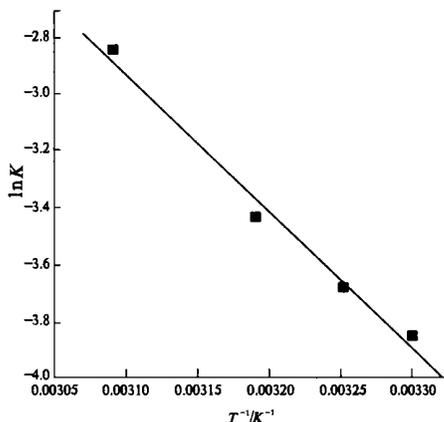


图2 表观反应速率常数与温度间的关系

Fig.2 Effect of temperature on reaction ratio constant

根据实验数据用最小二乘法回归 Arrhenius

方程

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \quad (3)$$

得到  $\ln K - 1/T$  的线形关系为

$$\ln K = 11.97944 - \frac{4810.18386}{T}$$

复相关系数为  $-0.99144$ , 残差平方和为  $0.07007$ , 由此可以计算出 Arrhenius 方程中的表观活化能和指前因子分别为

$$E_a = 4810.18386 \times 8.3145 = 39.992;$$

$$K_0 = e^{11.97944} = 1.59442 \times 10^5.$$

## 5 动力学方程的验证

根据以上分析,在酸性介质下,以过氧化氢作为氧化剂进行氧化环己烯的反应,表现的动力学方程可用式(4)表示为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = 1.59442 \times 10^5 \exp\left(-\frac{4810.18386}{T}\right) c_A \quad (4)$$

积分式为  $K = -\ln(c_A/c_{A0})$ ,

或

$$c_A = c_{A0} \exp(-Kt) \quad (5)$$

其中:  $K = 1.59442 \times 10^5 \exp\left(-\frac{4810.18386}{T}\right)$ .

为了考察反应动力学方程(4)的可信度,用式(5)计算出温度为  $316.15\text{ K}$ ,不同反应时间下所对应的过氧化氢的浓度  $c_{A,cal}$ ,将此与实测浓度  $c_{A,exp}$  进行比较,其结果见表2.由表2可知,预测结果还是令人满意的.

表2 温度为  $316.15\text{ K}$  时动力学模型计算过氧化氢的浓度与实验结果的比较

Tab.2 The experimental concentration compared with the calculated concentration for  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $316.15\text{ K}$

序号	$t/\text{min}$	$c_{A,exp}/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$c_{A,cal}/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$(c_{A,exp} - c_{A,cal})/$ $c_A$
1	0	1.1049	1.4049	0
2	7.83333	0.9366	0.9762	-0.0406
3	16.0833	0.6244	0.6653	-0.0615
4	27.0000	0.3903	0.4006	-0.0258
5	33.5833	0.2451	0.2950	-0.1692
6	44.5000	0.1515	0.1776	-0.1471
7	55.1500	0.0938	0.1083	-0.1339
8	66.0333	0.0577	0.0653	-0.1163
9	78.6000	0.0386	0.0361	-0.0594

## 6 结论

(1) 环己烯在酸性催化剂作用下进行的氧化

化学反应是一种液-液相的催化反应,属于一级反应,其反应速度与温度和过氧化氢的浓度有关.

(2) 其化学反应动力学表征方程可表示为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = 1.59442 \times 10^5 \exp\left(-\frac{4810.18386}{T}\right) c_A.$$

(3) 在温度  $298.15 \sim 323.15\text{ K}$  范围内,反应的表观活化能  $E_a = 39.992\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,介于一般化学反应活化能  $40 \sim 400\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  底线,属于化学反应控制过程.

### 符号说明

$a, b$  —— 反应级数;

$c$  —— 有效浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$c_{A0}$  —— 反应开始时反应物过氧化氢的有效浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$c_E$  —— 反应进行到某一时刻时,过氧化氢的有效浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$c_B$  —— 反应进行到某一时刻时,环己烯的有效浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$c_p$  —— 反应进行到某一时刻时,目的产物1,2-环己二醇的有效浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

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

$K$  —— 反应速率常数;

$K_0$  —— 指前因子;

$r$  —— 反应速率;

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

$T$  —— 反应温度,  $\text{K}$ ;

$X_A$  —— 转化率;

$t$  —— 反应时间,  $\text{min}$ ;

下角标:

cal —— 计算值;

exp —— 实验值.

### 参考文献:

- [1] CARON Gaetan Kazlauskas, ROMAS J. An optimized sequential kinetic resolution of trans-1,2-cyclohexanediol [J]. Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(26): 7251.
- [2] MRAZ J, GALOVA E, MITKOVA D. 1,2- and 1,4-cyclohexanediol: major urinary metabolites and biomarkers of exposure to cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol in humans [J]. International Archives of Occupational and Envir, 1998, 71(8): 560.
- [3] 周彩荣, 彭国胜, 蒋登高. 顺式-、反式-1,2-环己二醇热力学性质的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(3): 237~241.

- [4] 周彩荣,王斐,高斌,等. 1,2-环己二醇合成新工艺的研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2003,24(1):56~62.
- [5] 周彩荣,蒋登高,王斐,等. 反式-1,2-环己二醇合成研究[J]. 四川大学学报,2002,34(5):85~88.
- [6] 宋世谟,王正烈,李文斌,物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1995.

## Kinetic Study on Synthesis of 1,2-Cyclohexanediol

ZHOU Cai-tong, SUN Li-min, JIANG Deng-gao

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

**Abstract** : Kinetics of synthesizing 1,2-cyclohexanediol from cyclohexene by the effect of catalyst was studied, the reaction and the kinetic model of whole process were investigated. The kinetics equation is written as  $r_A = \frac{dc_A}{dt} = 1.59442 \times 10^5 \exp\left(-\frac{4810.18386}{T}\right) c_A$ , and the values of activation energy were given to be  $39.992 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  in Arrhenius equation. At last, the kinetic model was tested and verified by experiments whose result is satisfactory to the kinetic model.

**Key words** : cyclohexene ; 1,2-cyclohexanediol ; kinetics

(上接第18页)

## A Counting Geometric Method for Locating and Power Supply Area Hotting of Substations

YANG Li-xi<sup>1,2</sup>, WANG Jin-feng<sup>1</sup>, DUAN Ja-ping<sup>1</sup>

(1. College of Electrical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Survey & Drawing Information Engineering University of PLA, Zhengzhou 450003, China)

**Abstract** : A counting geometric method for automatically locating and power supply area plotting of substation is presented in this paper. It synthetically considers the technology and economic demand of the power planning and the geometric characteristics of the influenced region, maximal empty circularity and local dynamic of Voronoi diagrams. The method can ensure the auto-optimized locating of the substations, the best partition of the substation power supply area, and pioneer a new way to optimize planning of the substation. The example systems demonstrate the validity and rationality of the method.

**Key words** : substation ; locating ; power supply area ; counting geometric ; Voronoi diagrams