

## 碳酸乙烯酯水解法合成乙二醇的气相色谱分析<sup>\*</sup>

王 浩 陈 健 刘定华 刘晓勤

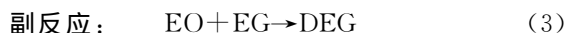
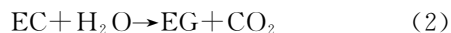
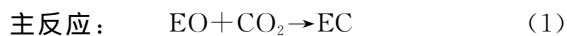
(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室)

**摘 要** 本文以 Porapak-Q 担体为固定相,用气相色谱法定性定量分析碳酸乙烯酯水解合成乙二醇的产物。对此体系的色谱条件进行了简要讨论,水解产物采用对照法进行定性分析、内标法进行定量分析,并对此法的准确性和精密度进行了考察。结果表明,该法定性、定量结果均符合分析要求,且操作简便快速,精密度高,准确度高,适用于环状碳酸酯水解合成二元醇的质量分析,尤其对碳酸乙烯酯水解合成乙二醇新工艺的研究具有实用价值。

**关键词** 碳酸乙烯酯 水解 乙二醇 气相色谱分析 内标法

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2011.05.021

乙二醇(Ethylene Glycol, EG)又名甘醇、乙撑二醇,是一种重要的石油化工基础有机原料,主要用于生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂、润滑剂、增塑剂、非离子表面活性剂以及炸药等,用途十分广泛,而且市场需求量也比较大。目前,国内外乙二醇工业生产均采用环氧乙烷(Ethylene Oxide, EO)直接水合工艺路线,该工艺  $H_2O/EO$  摩尔比高达 20~22,导致产物分离提纯能耗高<sup>[1]</sup>,设备流程长,生产成本较高,副产二甘醇(Diethylene Glycol, DEG)选择性也较高。为此,各国都争相致力于 EG 合成新技术的研究和开发工作。其中碳酸乙烯酯水解法被认为是最具有发展前景的工业化生产工艺之一<sup>[2-3]</sup>。美国 UCC<sup>[4-5]</sup>、Dow<sup>[6-8]</sup>、日本 MCC<sup>[9-12]</sup> 等知名化工公司对此均开展了相关研究。该工艺由以下两步组成:首先 EO 与  $CO_2$  酯化合成碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC),然后 EC 水解生成 EG。其反应方程式见式(1)~(3)所示。



在合成 EG 产物的色谱分析方法中,曾报道过 EO 直接水合生成 EG 的气相色谱分析法<sup>[13]</sup>,采用

聚乙二醇(20 M)填充柱,聚乙二醇在柱温较高时分解流失严重,使用寿命短。对 EC 水解法合成 EG 工艺的气相色谱方法未见报道,本工作主要是建立该工艺简便快速的色谱分析方法,研究对照法定性分析反应产物,以及内标法定量分析主组分 EG、反应物 EC 和副产物 DEG,为 EG 合成新工艺的产物分析提供参考。

### 1 实验部分

#### 1.1 分析原理

为比较不同柱温和柱长的分离优劣,用分离度(Resolution)判断各相邻组分在色谱柱中真实的分离效果,分离度(R)是以两个组分保留值之差与其平均峰宽值之比来表示:

$$R = \frac{2(t'_{R2} - t'_{R1})}{W_{b1} + W_{b2}} \quad (4)$$

式中,  $t'_{R1}$ ,  $t'_{R2}$  分别为相邻两组分的保留时间, s;  $W_{b1}$ ,  $W_{b2}$  分别为相邻组分的峰底宽, s。

色谱的定性与定量方法较多,本文采用被测组分与标准样品的保留时间对照法对产物进行定性分析。归一化法要求样品中所有组分都必须出峰并可测出其峰面积,不可有未出峰或不产生信号的,样品

<sup>\*</sup> 基金项目:长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0732);中国石油化工集团公司基金资助项目(408077)。

中含量极少的 EO 或多甘醇有可能测不出其峰面积,本体系不宜使用该法定量;外标法虽然比较简便,但由于外标法需要纯品,对操作条件,尤其是对进样量的要求比较严格,不适合水解产物中高含量组分 EG 的定量分析,故采用内标法<sup>[14]</sup>对产物中的 EG、EC 和 DEG 进行定量分析。根据内标物和试样中被测组分的质量以及其在色谱图上相应的峰面积之比,求出被测组分的含量。计算公式如下:

$$C_i(\%) = \frac{A_i \times f'_i \times m_{s1}}{A_s \times f'_s \times m} \times 100\% \quad (5)$$

$$f'_i = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_{s2}} \quad (6)$$

式中,  $C_i$  为待测组分在试样中的质量分数;  $m_{s1}$  为测定试样中被测组分时加入内标物  $s$  的质量,  $g$ ;  $m_{s2}$  为测定  $f'_i$  时加入内标物  $s$  的质量,  $g$ ;  $m$  为称取试样的质量,  $g$ ;  $m_i$  为标准物中被测组分的质量,  $g$ ;  $A_i, A_s$  分别为被测组分  $i$  和内标物  $s$  的峰面积;  $f'_i, f'_s$  分别为被测组分  $i$  和内标物  $s$  的质量校正因子。

为验证该方法的可行性,进行了被测组分回收率( $Y$ )的测定,并用相对标准偏差来衡量数据的准确度。回收率按照下式进行计算:

$$Y(\%) = \frac{m'_i}{m_i} \times 100\% \quad (7)$$

式中,  $m_i$  为被测组分的标准加入值,  $g$ ;  $m'_i$  为加入的被测组分的测定值,  $g$ 。

## 1.2 仪器与试剂

SP-6890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司);N2000 型色谱数据处理器(浙江大学智达信息工程有限公司);BS124S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);微量进样器,  $1 \mu\text{L}$  (上海高鸽工贸有限公司)。

乙二醇,分析纯  $>99.0\%$ ,上海凌峰化学试剂有限公司;内标物,正丙醇( $n\text{-PA}$ ),分析纯  $>99.0\%$ ,上海凌峰化学试剂有限公司;二甘醇,化学纯  $>98.0\%$ ,上海凌峰化学试剂有限公司;碳酸乙烯酯,分析纯  $>99.5\%$ ,泰兴市泰鹏医药化工有限公司;去离子水:自制。

## 1.3 色谱条件

色谱柱采用  $\Phi 3 \text{ mm} \times 1.5 \text{ m}$  不锈钢管,固定相为 Porapak-Q 和 407 有机担体,经  $230^\circ\text{C}$  老化

20 h,用热导检测器,载气流量  $25 \text{ mL/min}$ ,柱温  $220^\circ\text{C}$ ,检测温度  $230^\circ\text{C}$ ,汽化温度为  $250^\circ\text{C}$ ,进样量  $0.2 \mu\text{L}$ 。

## 1.4 溶液的配制及测定

标准液的配制:用移液管分别移取一定量的内标物及被测组分  $\text{H}_2\text{O}$ 、EG、EC 和 DEG,注入清洁带塞的分析瓶内。分别准确称取各组分的质量,准确至  $0.0001 \text{ g}$ ;样品的配制:用移液管分别移取一定量的待测样及内标物,注入分析瓶中。

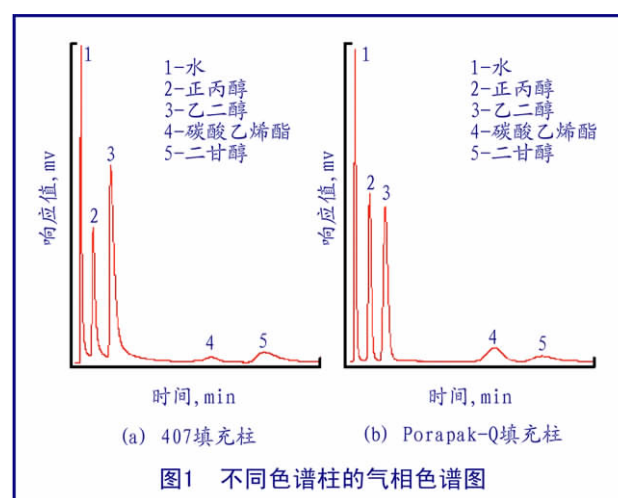
按 1.3 节所规定的色谱条件设定分析参数,待仪器稳定后,将所配制的样品进行色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 色谱柱的选择

图 1 分别是选用 407 有机担体与 Porapak-Q 填充柱的对比实验气相色谱图,结果表明 Porapak-Q 分离最好,峰形对称,内标峰和各组分均得到有效分离。



#### 2.1.2 温度对分离度的影响

选用柱长  $1.5 \text{ m}$  的 Proapak-Q 柱,分别在  $200^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$ 、 $230^\circ\text{C}$  柱温下测定各组分的分离度,其结果如表 1。

由表 1 可知,温度降低时各组分的分离度都相应增大,温度升高时,各组分的分离度都相应减小,说明温度降低对各组分之间的分离有利,但 EC 和 DEG 的峰形变宽,温度更低时还会出现一定的拖尾现象。

表1 柱温对分离度的影响

相邻组分	分离度, R		
	200 °C	220 °C	230 °C
H <sub>2</sub> O-(n-PA)	3.31	3.04	2.93
(n-PA)-EG	2.19	1.95	1.80
EG-EC	5.14	4.91	4.78
EC-DEG	1.70	1.51	1.22

### 2.1.3 柱长对分离度的影响

用 Proapak-Q 填充柱,在柱温 220 °C 的条件下,分别测定柱长为 1.5 m, 2.0 m 的分离度,其结果如表 2。

表2 柱长对分离度的影响

相邻组分	H <sub>2</sub> O-(n-PA)	(n-PA)-EG	EG-EC	EC-DEG
分离度 R <sup>a</sup>	3.04	1.95	4.91	1.51
分离度 R <sup>b</sup>	3.78	2.91	7.96	1.62

注: a 为色谱柱柱长 1.5 m; b 为色谱柱柱长 2.0 m。

由表 2 可知,柱长增加,各组分的分离度都相应增大,说明柱长增加对各组分之间的分离有利。在满足分离的条件下,选择柱长较短的柱子,这样能减少分离时间,提高测定速度。

### 2.1.4 检测温度及气化温度的选择

热导检测器温度不低于柱温,故检测器温度为 230 °C,本体系中既有醇类物质,也含有酯类物质,沸程大概为 90 °C~250 °C。为了保证酯类完全气化,选择气化温度为 250 °C。

为考察各组分是否满足定量分析要求,在 1.3 节色谱条件下对相邻组分间的分离度进行计算(公式 4)。当 R=1 时,两峰的峰面积有 5% 的重叠,即两峰分开的程度约为 95%。一般认为当 R=1.5 时,分离程度可达到 99.7%,可视为达到基线分离,因此,一般认为当 R≥1.5 时,两个组分就可视为完全分离。通过分析实验测定结果(表 2 中 R<sup>a</sup>),可知各组分满足定量要求。

## 2.2 定性分析

本试验是根据未知物与已知物中相同组分的保留时间来进行定性分析的<sup>[15]</sup>。考虑到产物主要有 H<sub>2</sub>O、EG、EC、DEG,为了测定条件的一致性,分别取 H<sub>2</sub>O、EG、EC、DEG 和正丙醇及其混合物在 1.3

节选定的色谱条件下分析,其结果见表 3。

表3 各组分的定性分析结果

纯样品		混合样品		$\Delta = \frac{(t'_{R2} - t'_{R1})}{t'_{R1}}$	定性结果
峰号	保留时间 (t' <sub>R1</sub> , s)	峰号	保留时间 (t' <sub>R2</sub> , s)		
1	0.082	1	0.098	0.190	H <sub>2</sub> O
2	0.373	2	0.382	0.024	n-PA
3	0.682	3	0.690	0.012	EG
4	2.815	4	2.840	0.0089	EC
5	3.765	5	3.815	0.013	DEG

由表 3 发现,相对于纯组分,混合物中各组分的出峰时间有一定的后移,可能是由于分子间的范德华力。而在 1.3 节给定的色谱条件下,混合样品的出峰时间一定,且出峰顺序不变。虽然保留时间并非特征值,同一保留时间可能有很多化合物与之相对应。即使在相同的色谱柱下测得某化合物的保留时间,也可能有许多不同的标准已知化合物与之对应,有相同的保留时间,这就难以确定未知化合物到底是何种物质,但是考虑到反应产物的各组分比较明确,出峰位置基本不变,而且出峰顺序也不变,为此,可以对 H<sub>2</sub>O、EG、EC、DEG 和 n-PA 进行定性。

## 2.3 定量分析

以 n-PA 为内标物,准确配制一系列的 EG、EC、DEG 标准溶液,在 1.3 节给定的色谱条件下进行分析。分别考察了 EG、EC、DEG 对内标物的质量比与出峰面积比的线性关系。用表 4 的计算和测定数据作图 2,由图 2 可知:EG、EC、DEG 对内标物的质量比与出峰面积比均有较好的线性关系,对此进行线性回归,得到的回归曲线如表 5 所列。

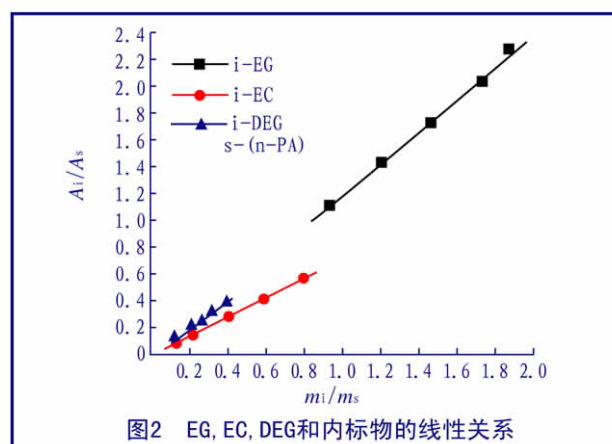


图2 EG、EC、DEG和内标物的线性关系

表 4 EG, EC, DEG 与内标物的质量比与峰面积比					
编号	1	2	3	4	5
$m_{EG}/m_S$	0.9339	1.2051	1.4699	1.7359	1.8765
$m_{EC}/m_S$	0.1334	0.2145	0.4028	0.5901	0.7972
$m_{DEG}/m_S$	0.1308	0.2153	0.2657	0.3169	0.3968
$A_{EG}/A_S$	1.1153	1.4228	1.7204	2.0335	2.2631
$A_{EC}/A_S$	0.09332	0.1513	0.2801	0.4147	0.5728
$A_{DEG}/A_S$	0.1152	0.2052	0.2360	0.3119	0.3886

表 5 EG, EC, DEG 与内标物的线性关系			
物质	线性关系	R	SD
EG 和正丙醇	$y=-0.0163+1.19599x$	0.99846	0.02944
EC 和正丙醇	$y=-0.00489+0.71874x$	0.99976	0.00492
DEG 和正丙醇	$y=-0.02184+1.03062x$	0.99607	0.01065

2.4 重复性的测定

在上述色谱操作条件下,对已知各组分准确含量的同一样品进行定量分析 5 次,表 6 中列出了样品的内标法与外标法分析结果,并计算相对标准偏差(RSD)。

表 6 重复性实验结果						
序号	$C_{EG},\%$	$C_{EC},\%$	$C_{DEG},\%$	$^aC_{EG},\%$	$^aC_{EC},\%$	$^aC_{DEG},\%$
1	35.2230	29.9426	4.9408	34.4823	30.5966	5.0838
2	35.1870	30.3980	4.8920	35.6712	30.3937	5.1542
3	35.5847	29.4005	4.9087	34.5064	29.2458	4.9449
4	34.9256	30.7544	4.9215	35.8986	30.6379	4.9702
5	34.8933	30.3724	5.1326	34.2593	29.6865	4.9611
$\bar{C},\%$	35.1647	30.1736	4.9591	34.9636	30.1121	5.0228
RSD, %	0.79	1.72	1.98	2.17	2.05	1.83
注:a 为外标法测定的结果。						

由表 6 可以看出,内标法测定 EG、EC 及 DEG 的相对标准偏差(RSD)均小于 2%,说明该方法的重复性较好。而对于试样中高含量 EG 来说,外标法分析的重复性较内标法大;对于低含量 DEG 组分外标法分析的重复性稍好,这可能与外标法进样量不易控制有关。

2.5 回收率的测定

在已知含量的样品中,准确加入一定量的 EG 的标准样,以同样的方法测定其含量,计算其回收率(公式 7),计算结果如表 7 所示。结果表明,其回收率均在 98.26%以上,说明本方法的准确度较高。

表 7 EG 回收率的测定结果					
编号	1	2	3	4	5
标准加入值,g	0.1011	0.2026	0.2993	0.3512	0.4550
实际测定值,g	0.1034	0.2019	0.2941	0.3479	0.4568
回收率,%	102.3	99.65	98.26	99.06	100.4

3 结 论

对碳酸乙烯酯水解合成乙二醇的产物的体系,提出了以 Proapak-Q 单体为分离柱,正丙醇为内标物的气相色谱分析方法,并根据实验确定了气相色谱的分析条件。在给定色谱条件下,分析结果准确,标样回收率为 98%~102%,同一样品,5 次分析的重复性小于 2%。此方法简便快速,适合于该类反应工艺的分析及过程监测。

参 考 文 献

[1] 戴厚良,姚虎卿,欧阳平凯. 环氧乙烷/乙二醇生产技术现状及发展建议[J]. 现代化工, 2005, 25(12): 11-16.

[2] 刘定华,刘晓勤,华强,等. 乙二醇合成技术进展及应用前景[J]. 南京工业大学学报, 2002, 24(2): 95-98.

[3] 何立,肖含,李应成. 乙二醇合成技术研究进展[J]. 工业催化, 2006, 14(6): 11-14.

[4] Foster R D, Maliszewski T A, Sims J A, et al. Continuous process for producing alkylene glycols from alkylene carbonates [P]. US 4117250, 1978-09-26.

[5] Glenn A T, Philip F. Hydrolysis of alkylene carbonates to alkylene glycols [P]. US 4524224, 1985-06-18.

[6] Strickler G R, Landon V G, Lee G S J, et al. Process for the production of ethylene glycol [P]. WO 9931033, 1999-06-24.

[7] Raines D A, Ainsworth O C. Production of monoglycols from alkylene carbonates [P]. US 4237324, 1980-12-02.

[8] Tsang A C, Holland T L, Masey J L. Process for producing alkylene glycols [P]. US 4556748, 1985-12-03.

[9] Kazuki K Y, Kazuhiko M. Ethylene glycol process [P]. US 5763691, 1998-06-09.

[10] 川边一毅. 同时制备乙二醇和碳酸酯的方法[P]. CN 1308046A, 2001-08-15.

[11] 川边一毅,村田一颜,古屋俊行. 乙二醇制备方法[P]. CN 1068865C, 2001-07-25.

[12] Kawabe K, Nagata K. Process for producing alkylene glycol [P]. US 6187972B1, 2001-02-13.

[13] 王英杰,车群. 乙二醇的气相色谱分析方法[J]. 济南纺织化纤科技, 1998, (3): 44-45.

[14] 刘文钦,袁存光. 仪器分析[M]. 山东东营:石油大学出版社, 1994: 361-365.

[15] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京:化学工业出版社, 2001: 11-13.

作 者 简 介

王 浩:男,1984 年生,硕士研究生。Tel: 025-83587176, E-mail: wanghao6868@163.com。

收稿日期:2011-02-16;编辑:钟国利

**Abstract:** By surveying the development status of shale gas in domestic and foreign, the adaptability of foreign technologies to shale gas exploitation in China is analyzed. Aiming at the problems existed in domestic shale gas development, the suggestions on the R&D of relevant technologies are put forward; systematically explore and evaluate the shale gas resources of China and look for the abundance zones and favorable development zones of shale gas; research the horizontal well multi-stage fracturing, simultaneous fracturing and other advanced exploitation technologies of shale gas, and develop the adaptive exploitation technologies; enhance the environment protection awareness and take relevant environmental measures in development process.

**Keywords:** shale gas; gas field development; completion technology; reservoir reconstruction

#### Analysis of Influence Factors for Natural Gas Hydrocarbon Dewpoint by Calculation Method

Zeng Wenping, Xiong Gang (Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil and Gasfield Company, Chengdu 610213, Sichuan). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 5, pp510 ~ 513, 2011 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

**Abstract:** Hydrocarbon dewpoint (HCDP) is an important quality index of natural gas. Determining the HCDP of natural gas accurately can provide technical supports for pipeline safety operation and effectively utilizing of natural gas. It's one of the main methods for obtaining HCDP to calculate it by natural gas composition. The main influence factors to calculate HCDP, including representative sampling, accuracy of composition analysis ways of handling analytical data and choice of calculation software were analyzed and studied in this article. The conclusions of the article have practical significance for obtaining accurate HCDP and ensuring safe operation of gas pipeline.

**Keywords:** natural gas; HCDP; calculation method; influence factors; GC; heavy hydrocarbons

#### Gas Chromatographic Analysis for Synthesis of Ethylene Glycol from Ethylene Carbonate Hydrolysis

Wang Hao, Chen Jian, Liu Dinghua, et al (College of Chemical and Chemistry Engineering, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 5, pp514 ~ 517, 2011 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

**Abstract:** Taking Porapak-Q organic monomer as stationary phase, a gas chromatographic method is used in qualitative analysis and quantitative determination of the ethylene glycol produced from ethylene carbonate hydrolysis reaction. Chromatographic conditions of this system are briefly discussed. Contrast method is used in qualitative analysis, and internal standard method is used in quantitative determination. The accuracy and precision for each component of the method were examined. The experimental results show that the analysis result by this analysis method can meet the

analytic requirement. It is convenient, quick and sensitive with good accuracy and precision, so it is suitable to be applied in the quantitative analysis of hydrolysis product, particularly have useful value for the synthetic technology of ethylene glycol from ethylene carbonate hydrolysis.

**Keywords:** ethylene carbonate; hydrolysis; ethylene glycol; gas chromatography; internal standard method

#### Treating the Waste Drilling Fluid in High Sour Gas Field by Combined Process of the Solidification-Oxidization-Adjustment

Wei Hua, Ma Jin, He Huanjie, et al (Research Institute of Drilling Engineering and Technology, Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, SINOPEC, Puyang 457001, China). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 5, pp518 ~ 521, 2011 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

**Abstract:** The waste drilling fluid in Puyuang high sour gasfield containing polymer sulfonate applied in deep well was treated by the combined technology of solidification, oxidation and adjustment. The effects of lime, complexing agent, oxidant and adjustment agent on the combined technology were studied. The experimental results indicate that the value of COD in the leaching of the waste drilling fluid solidification will decrease with the increase of oxidation and complexing agent, but the dose of lime has little influence on the COD removal; The value of pH will decrease with the increase of the dose of adjustment. The best formula of the technology provided by L16(44) orthogonal experiment is: lime 2%, complexing agent 6%, oxidant 4%, adjustment agent 6%, the leaching concentration of industrial solid waste can meet the demand of the first grade of GB 8978-1996 Integrated Wastewater Discharge Standard.

**Keywords:** high sour gasfield; waste drilling fluid containing polymer sulfonate; combined solidification technology; chemical oxygen demand

#### Study on Drying Technology of the Oily Sludge

Jin Hao<sup>1</sup>, Shi Feng<sup>1</sup>, Liu Peng<sup>2</sup>, et al (1. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. CNPC Research Institute of Safety and Environment Technology, Beijing 100083, China). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 5, pp522 ~ 526, 2011 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

**Abstract:** The treatment of oily sludge using drying technology has become the research focus in petrochemical industry. This paper introduced briefly the source of the oily sludge, and then the drying curves as well as drying rate curves were obtained by drying experiments of oily sludge. The methods of time computation in drying under this condition with mass transfer equations are described. The experimental data of drying kinetics for oily sludge were treated with drying models and thermal analysis kinetics method. The drying equation got by comparison is in accord with Page equation.

**Keywords:** oily sludge; drying time; drying kinetics