

气相色谱法分析甘油氢解制备丙二醇反应液组成

陈 忠¹, 李健秀², 李振兴², 金光日³

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 盐城师范学院化学化工学院, 江苏 盐城 224000;

3. 中石油吉林石化分公司, 吉林 吉林 132002)

摘 要: 建立甘油催化氢解制备丙二醇产物的气相色谱定性定量分析方法。该分析方法能够准确地定量分析氢解产物乙醇, 1, 2-丙二醇, 1, 3-丙二醇, 乙二醇和未反应的甘油, 相对标准偏差为 1.14%~2.65%, 平均回收率在 93.05%~103.91% 之间, 方程的线性相关性良好, 是一种简单、快速、准确的分析方法。同时, 通过分析数据能够计算反应的相关指标, 满足对于催化剂的研究评价和工艺条件的优化所需的常规分析检测要求。

关键词: 气相色谱; 外标法; 催化氢解

中图分类号: O 657.7 **文献标志码:** A

文章编号: 0367-6358(2011)12-722-03

Determination of Reaction Products for Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols by Gas Chromatography

CHEN Zhong¹, LI Jian-xiu², LI Zhen-xing², JIN Guang-ri³

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213164, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers University, Jiangsu Yancheng 224000, China;

3. Petro China Jilin Petrochemical Co. Ltd., Jilin Jilin 132002, China)

Abstract: A gas chromatography analysis method of reaction products for catalytic hydrogenolysis of glycerol was established. The method can analyze ethanol, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol and glycerol accurately. The relative standard deviation is between 1.20% and 2.66%. The recoveries is between 95.2% and 104.72%. The correlation coefficient is perfect. The method is simple, rapid and accurate, and it can be used for the simultaneous determination of products.

Key words: gas chromatography; external standard method; catalytic hydrogenolysis

丙二醇包括 1, 2-丙二醇和 1, 3-丙二醇, 是重要的有机合成原料, 可用于不饱和聚酯树脂的制备、食品、医药、化妆品、功能流体等多个领域^[1]。目前采用的主要生产方法是环氧丙烷水合法和丙烯醛水合法^[2]。而这些原料都是石油衍生物, 由于石油资源越来越匮乏, 这些方法也会在不久的将来受到原料短缺的限制。因此寻找一条生产工艺较为清洁的, 生产原料可再生的, 可持续发展的生产路线成为各国研究的热点。近年来由于生物柴油投资热导致甘

油过剩, 而利用过剩甘油催化氢解制备丙二醇的工艺路线被广泛研究^[3,4]。

目前对于合成丙二醇工艺的主组分的常规检测方法是折光法和化学法, 成启刚等^[5]则以乙二醇为内标物, 采用气相色谱内标法测定了丙烯醛水合加氢反应中 1, 3-丙二醇的含量。但是现用方法的局限在于只能测定丙二醇含量而无法了解其他组分含量。为满足生产中提高效率、降低单耗的需要, 有必要建立一个有效、快速检测丙二醇及其杂质含量的

收稿日期: 2011-04-20; 修回日期: 2010-11-14

作者简介: 陈 忠(1987~), 男, 硕士生, 主要从事清洁生产和合成材料的分析检测, E-mail: chengzhong.123@163.com。

联系人: E-mail: Ljx1953@163.com

分析方法。

用气相色谱法对于甘油催化氢解产物的分析工作见诸报导较少, 本文通过预测甘油催化氢解反应液中主要含有乙醇, 1, 2-丙二醇, 乙二醇, 1, 3-丙二醇和甘油等物质, 建立了气相色谱外标法分析甘油催化氢解制备丙二醇工艺反应液的成分, 采用微机数据处理工作站处理数据, 给出了计算反应指标的公式, 可为该工艺数据的分析和优化提供有用的依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

赛默飞世尔科技公司 Trace GC Ultra 气象色谱仪, 带 DPFC 流量控制器, 氢火焰检测器 (FID); Chrom-Card 色谱工作站; 乙醇(分析纯); 甘油(分析纯); 乙二醇(分析纯); 1, 2-丙二醇(分析纯); 1, 3-丙二醇(色谱纯)。

1.2 色谱分析条件

色谱柱: DB-FFAP 石英毛细管柱, PEG-20M 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm; 程序升温: 初始温度 60 °C 保持 4 min, 10 °C/min 升至 200 °C 保持 5 min; 载气: 氮气 30 mL/min, 氢气 35 mL/min, 空气 350 mL/min; 汽化室温度: 220 °C; 检测室温度 240 °C; 柱流量 2.0 mL/min; 进样量 1 μL, 分流进样, 分流比: 10: 1。

1.3 定性分析

对单一乙醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇和甘油标准样品进样, 保留时间法定性。

1.4 定量分析

采用峰面积外标法, 建立各物质标准曲线, 对各组成进行定量计算。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的确定

载气流速采用 Trace GC Ultra 建议使用的典型流速; 在不同柱温条件下进样, 结果表明柱温温度过低, 分离时间增加, 而且有的物质不出峰; 柱温过高, 分离时间相应缩短, 但是分离度低, 故选择程序升温, 在优化程序升温条件下, 各物质能在最短的时间内出峰而且达到很好的分离效果。

2.2 定性分析

在拟定的色谱条件下, 五种物质标准样品混合进样, 其分析结果见图 1。从图 1 可见, 上述五种物质能达到很好的分离效果, 乙醇、1, 2-丙二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇和甘油的沸点分别为: 78 °C、187 °C、197 °C、214 °C、290 °C, 所以其出峰保留时间依次为: 2.57 min、12.713 min、13.202 min、14.892 min、21.085 min。

min、21.085 min。

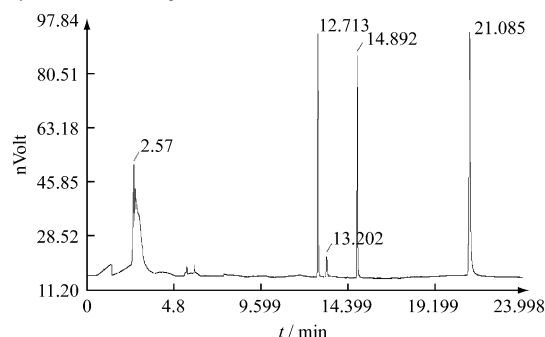


图 1 混合标准样品进样色谱图

2.3 定量分析

准确称取一定量的标准品乙醇、1, 2-丙二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇和甘油(精确至 0.0001 g)置于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度。然后再分别量取不同体积的上述五种标准溶液用去离子水稀释定容至 100 mL, 摇匀, 配制不同浓度的各物质标准液。将不同浓度的各物质标准液从低浓度到高浓度依次进样, 记录各自的峰面积, 每个浓度的标准样品平行进样 3 次, 取平均值。以标准样品浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 求得各物质的线性回归方程如表 1 所示(A : 峰面积 × 10⁶ mV; c : 浓度 mg/mL)。

表 1 各物质线性回归方程

组分	回归方程	相关系数 r
乙醇	$A = 34.19329c - 17.29365$	0.9999
1, 2-丙二醇	$A = 26.72311c - 0.57852$	0.9992
乙二醇	$A = 32.12114c - 5.16797$	0.9996
1, 3-丙二醇	$A = 37.67053c - 3.48292$	0.9992
甘油	$A = 19.90782c - 5.96886$	0.9994

表 1 中看到乙醇、1, 2-丙二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇和甘油标准曲线的相关系数 r^2 值都大于 0.9990, 呈良好的线性关系, 线性范围分别为: 1.0 ~ 5.0 mg/mL、0.2 ~ 1.0 mg/mL、0.2 ~ 1.4 mg/mL、0.1 ~ 1.1 mg/mL、0.3 ~ 1.2 mg/mL。

2.4 准确度实验

在各已知含量的乙醇、1, 2-丙二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇和甘油试样中, 分别添加试样含量的 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍各物质对照品, 在上述色谱条件下, 依次测得各物质回收率, 经计算, 乙醇、1, 2-丙二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇和甘油的平均回收率分别为: 103.91%、93.05%、102.30%、97.93%、95.27%。

2.5 精密度实验

为了观察实验的重复性, 对乙醇、1, 2-丙二醇、

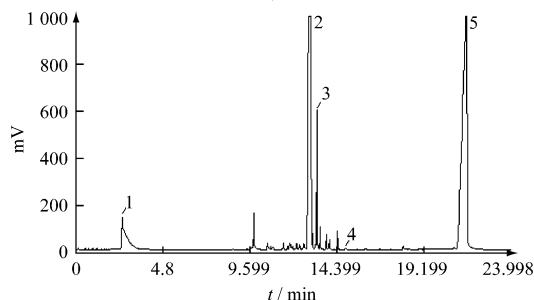
乙二醇、1,3-丙二醇和甘油同一样品,在上述色谱条件下,重复测得5次,相对标准偏差,见表2。从表2可见,重复性较好,符合精密度要求。(A: 峰面积 $\times 10^6$ mV; c: 浓度 mg/mL^{-1})

表2 分析方法精密度($n=5$)

标样	测定值/ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$					平均值 / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	RSD/ %
乙醇	4.0317	4.0495	4.0305	4.0831	4.1405	4.0671	1.14
1,2-丙二醇	0.2129	0.2153	0.2020	0.2072	0.2141	0.2103	2.65
乙二醇	0.3031	0.2974	0.3067	0.3074	0.2922	0.3014	2.15
1,3-丙二醇	0.3289	0.3171	0.3115	0.3165	0.3238	0.3196	2.13
甘油	0.3939	0.3907	0.3825	0.3957	0.3841	0.3894	1.50

2.6 样品测定结果

对一组甘油催化加氢产物进行了分析实验。首先将反应液进行离心沉淀过滤,取上层清液稀释一定倍数,在上述色谱条件下进样分析,结果显示,各物质均有较好的分离效果,如图2所示。



1. 乙醇; 2. 1,2-丙二醇; 3. 乙二醇; 4. 1,3-丙二醇; 5. 甘油

图2 反应样品色谱图

利用已建立的乙醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇和甘油的标准曲线,对反应产物中的各组成进行定量,结果见表3。

表3 实际样品中各物质含量的色谱分析结果

	乙醇	1,2-丙二醇	乙二醇	1,3-丙二醇	甘油
含量/ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	37.578	283.140	26.436	1.893	436.500

由表3可知,在该组反应所采用的工艺条件下,1,2-丙二醇的产量较高,乙醇和乙二醇含量次之,1,3-丙二醇的含量很低,反应液中还有较多未反应的甘油,这与预测的反应结果比较吻合。产物中还有一些其它的产物,需要进一步进行定性和定量分析。由表3中的定量结果可得到乙醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇的收率分别为: 6.01%、27.41%、2.1%、3.14%,目的产物丙二醇的选择性为42.12%,甘油的转化率为65.08%。

$$\text{公式: } n = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_p)^2}{n-1}}, x_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

$$\text{RSD} = \frac{\sigma}{x_p} \times 100\%,$$

3 结论

3.1 采用 Trace GC Ultra 型气相色谱仪、DB-FFAP 毛细管柱,手动进样,以峰面积外标法对甘油催化氢解产物进行定性定量分析,通过绘制外标法标准曲线,确定了乙醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇和甘油的标准方程。

3.2 在所采用的气相色谱条件下,各物质的回收率都在 95.2% ~ 104.72% 之间。5 次平行测定结果重复性良好,相对标准偏差为 1.20% ~ 2.66%。

3.3 采用外标法测定甘油催化氢解生产丙二醇工艺中反应液各物质含量,不需要校正因子,具有快速、准确等特点,数据的重复性、稳定性及分离效果均能满足常规分析要求,可以适用于工艺探索试验试样的快速分析。但是分析条件的变化,对于结果准确性影响较大,外标法对于每次进样量的一致性有着严格要求,否则会产生较大的误差。

3.4 反应液的分析说明,本文所建的气相色谱分析法适应于组成较复杂产物的定性定量,对于优化工艺条件,减少副产物的生成,提高主产物 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的产量具有实际意义。

参考文献:

- [1] 郑军. 热固性树脂[J], 2009, 24(1): 58-62.
- [2] 张猛,宁春利,张春雷. 化学世界[J], 2009, 50(6): 377-380.
- [3] 陈忠,李健秀. 化工进展[J], 2011, 30(5) 997-1002.
- [4] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, et al. Angew, Chem Int, Ed, [J]. 2007, 46(24): 4434-4440.
- [5] 成启刚,宁春利,张春雷,等. 化学世界[J], 2007, 48(2): 75-77.