

用气相色谱法测定丙烯醛水合加氢制备中的 1,3-丙二醇

成启刚, 宁春利, 张春雷, 袁海英

(上海华谊丙烯酸有限公司研究所, 上海 200137)

摘 要:建立丙烯醛水合加氢制 1,3-丙二醇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水合产物 3-羟基丙醛和加氢产物 1,3-丙二醇,相对误差为 0.86 %~1.89 %,相对标准偏差为 0.81 %~3.21 %,是一种快速、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,为催化剂的研究评价和工艺条件的研究提供了依据。

关键词:丙烯醛; 1,3-丙二醇; 3-羟基丙醛; 水合; 加氢

中图分类号:O 658 **文献标识码:**A

文章编号:0367-6358(2007)02-075-03

Determination of Acrolein Conversion to 1,3-Propanediol in Hydration and Hydrogenation by Gas Chromatography

CHENG Qi-gang, NING Chun-li, ZHANG Chun-lei, YUAN Hai-ying

(Research Institute of Shanghai Huayi Acrylic Acid Co. Ltd, Shanghai 200137, China)

Abstract: A gas chromatographic analysis method was established in the study of the conversion of acrolein to 1,3-propanediol by hydration and hydrogenation. The method can analyze 3-hydroxypropionaldehyde and 1,3-propanediol accurately. The relative deviation is between 0.86 %~1.89 % and the relative standard deviation is between 0.81 %~3.21 %. Using the analysis data the conversion, yield and selectivity of the two reaction can be calculated.

Key words: acrolein; 1,3-propanediol; 3-hydroxypropionaldehyde; hydration; hydrogenation

1,3-丙二醇(1,3-PDO)是生产聚对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯(PTT)的重要单体。PTT纤维的性能极其优异,既具有聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的性能,又具有尼龙良好的回弹性和抗污染性,在地毯、工程塑料、服装面料等领域应用广泛,为目前国际上合成纤维开发的热点^[1,2]。据预测,到2010年PTT纤维年需求量将达到1Mt,市场前景十分良好^[3]。目前,1,3-PDO的制备主要有环氧乙烷羰基化合成法、丙烯醛水合加氢法及生物发酵法三种工艺路线。其中,丙烯醛水合加氢法是合成1,3-PDO的一个重要方法,该方法主要包括丙烯醛(ACR)水合制备3-羟基丙醛(3-HPA)和3-HPA进一步加氢制备1,3-PDO两步^[4,5]。

本文建立丙烯醛水合制备3-HPA和3-HPA加氢制备1,3-PDO产物的分析方法,并给出计算反应指标的计算公式。通过这些分析数据能够计算反应的相关指标,为催化剂的研究、评价和工艺条件提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(日本岛津公司 GC-17A, FID 毛细管分流装置; 色谱工作站(上海计算机研究中心 CDMC); 丙烯醛(自制, 纯度 $\geq 99\%$); 1,3-PDO(美国 Shell 公司, 纯度 $\geq 99.7\%$); 乙二醇(上海精化科技研究所, 纯度 $\geq 99.5\%$)。

1.2 色谱分析条件

收稿日期:2006-04-03; 修回日期:2006-11-30

作者简介:成启刚(1978~),男,湖北宜昌人,理学硕士,工程师,主要从事分析测试工作。

色谱柱:PEG20M 30 m ×0.25 mm ×0.25 μm;载气:氮气;柱流量:0.6 mL/min;柱温:60 °C(2 min) 15 °C/min →200 °C(15 min);汽化室:300 °C;检测器:300 °C;分流比:1:50;进样量:0.4 μL。

1.3 校正和标准化

1.3.1 丙烯醛和 1,3-PDO 校正因子的测定

在预先精确称量的洁净、干燥容量瓶中加入适量丙烯醛、1,3-PDO 和内标物乙二醇,其加入量分别称量(精确至 0.0001 g),充分摇匀。按 1.2 的色谱条件,将上述标准样品重复测定 5 次,分别测得各组分及内标物的峰面积,并按式(1)计算各组分相对于乙二醇的校正因子 f_i :

$$f_i = m_i A_s / A_i m_s \quad (1)$$

式中: m_i - i 组分的质量; A_i - i 组分的峰面积; m_s - 乙二醇的质量; A_s - 乙二醇的峰面积;

1.3.2 3-HPA 校正因子的测定

在预先精确称量的洁净、干燥容量瓶中加入加氢原料液和内标物乙二醇,其加入量分别称量(精确至 0.0001 g),充分摇匀。按 1.2 的色谱条件,将上述标准样品重复测定 5 次,分别测得 3-HPA 和乙二醇的峰面积。同理分别测得加氢反应液中乙二醇、3-HPA 和 1,3-PDO 的峰面积。据报道,3-HPA 在低温下进行加氢,可几乎 100% 定量转化为 1,3-PDO^[6~9]。实际实验中加氢反应分为在低温和高温下两段加氢反应,取一段低温加氢反应液和加氢原料液作为分析样品。通过对色谱图进行比较,除了 3-HPA 发生变化,同时生成 1,3-PDO 之外,未发现含量发生较大变化的副产物。因此,可以认为在低温下发生反应的 3-HPA 全部转化为 1,3-PDO,而没有生成其它副产物,即其反应的选择性达到 100%。通过式(2)分别计算 3-HPA 和 1,3-PDO 的质量百分含量:

$$wt_i \% = m_s f_i (A_i / m A_s) \times 100 \% \quad (2)$$

式中: wt_i % - i 组分的质量百分含量; A_i - i 组分的峰面积; f_i - i 组分的相对校正因子; m_s - 乙二醇的质量; A_s - 乙二醇的峰面积; m - 样品的质量。

其中,3-HPA 相对于乙二醇的校正因子可通过式(3)计算:

$$\Delta wt \%_{\text{HPA}} = wt_{\text{PDO}} M_{\text{HPA}} / M_{\text{PDO}}$$

$$f_{\text{HPA}} = \Delta wt \%_{\text{HPA}} / (y_{\text{水合}} - y_{\text{加氢}}) \quad (3)$$

式中: $y = m_s A_i / m A_s$; M_{HPA} 、 M_{PDO} - 3-HPA 和 1,3-PDO 的摩尔质量; $\Delta wt \%_{\text{HPA}}$:加氢原料液和一段加氢反应液中 3-HPA 的质量百分浓度之差。

1.4 样品测定

在预先精确称量的洁净、干燥容量瓶中加入适量样品和乙二醇,其加入量分别称量(精确至 0.0001 g),充分摇匀。试样进色谱分析,按 1.2 的色谱条件,将上述样品重复测定 5 次。根据各个组分的峰面积,通过式(2)计算丙烯醛、3-HPA 和 1,3-PDO 的质量百分含量。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

丙烯醛(ACR)、乙二醇和 1,3-PDO 均有纯物质,我们通过色谱分析的保留时间来完成它们的定性分析。水合产物 3-HPA 由于其物化性质较为特殊,难以得到纯品,我们通过 GC-MS 确定在 11.10 min 的色谱峰为 3-HPA 的色谱峰。四种物质的出峰时间分别为:ACR 3.72 min,3-HPA 11.08 min,乙二醇 11.87 min,1,3-PDO 13.38 min。图 1、图 2 和图 3 分别为丙烯醛原料、水合反应液和一段加氢反应液加入内标物乙二醇后的色谱图。加氢反应液中杂质较多,这是由于作为反应原料的丙烯醛纯度不够,存在少量的乙醛和丙醛,这些杂质在水合和加氢反应中也会发生反应。用 GC-MS 对含量较大的杂质进行了定性。

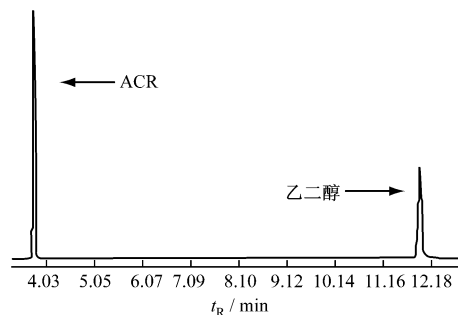


图 1 乙二醇和丙烯醛的色谱图

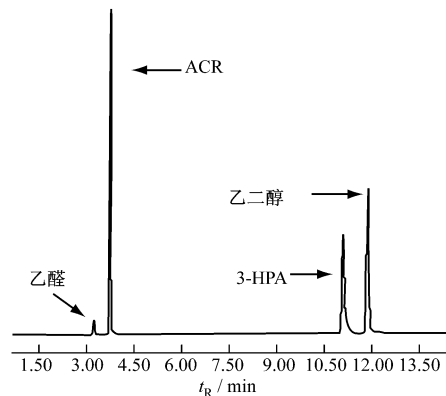


图 2 乙二醇和水合反应液的色谱图

2.2 定量分析

2.2.1 定量方法的选择

由于样品中物质种类太多,且很多无标准品,采用先测定所有物质的校正因子、再用校正归一的方法

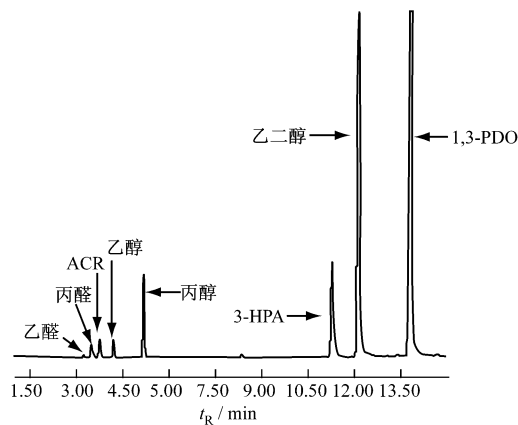


图 3 乙二醇和一段加氢反应液的色谱图

法对各物质进行定量存在较大困难。故采用内标法对每种物料中的目标物质进行定量,从而确定反应的转化、收率等指标。通过实验,最终选择乙二醇作为内标物,其出峰位置在 3-HPA 和 1,3-PDO 之间,可以作为水合产物和加氢产物分析的内标物,保证分析方法的一致性。通过 1.3.1 和 1.3.2 测定得到的 ACR、3-HPA 和 1,3-PDO 相对于乙二醇的校正因子分别为:0.4745、0.9880和0.7583。

2.2.2 反应指标的计算

- (1) 水合反应
- 转化率/ % = (1 - wt % (水合反应液中ACR)) / wt % (水合反应原料中ACR)
- 收率/ % = M_{ACR} wt % (水合反应液中HPA) / (M_{HPA} wt % (水合反应原料中ACR))
- (2) 加氢反应
- 转化率/ % = (1 - wt % (加氢反应液中HPA)) / wt % (加氢反应原料中HPA)
- 收率/ % = M_{HPA} wt % (加氢反应液中PDO) / (M_{PDO} wt % (加氢反应原料中HPA))

2.3 准确度实验

准确称取并配制三组 ACR、乙二醇和 1,3-PDO 的标准系列样品,取平均值作为测定值,并与配制的实际值相比较,计算相对误差见表 1。

表 1 样品分析准确度测定结果

物质	测定值			平均值/ % 实际值/ %		相对误差/ %
ACR	3.49	3.44	3.48	3.47	3.50	0.86
	6.52	6.46	6.43	6.47	6.35	1.89
	9.74	9.69	9.67	9.70	9.82	1.22
	2.33	2.38	2.34	2.35	2.33	0.86
1,3-PDO	4.59	4.52	4.57	4.56	4.61	1.08
	6.73	6.77	6.66	6.72	6.79	1.03

2.4 精密度实验

取同一样品,通过该方法平行测定 5 次,取平均值作为最终测定值,计算精密度见表 2。从结果来看,重复性较好,符合精密度要求。

表 2 样品分析精密度测定结果

物质	含量/ wt %					平均值 / wt %	相对标准偏差/ %
PDO	6.52	6.34	6.40	6.80	6.60	6.53	2.77
HPA	7.03	6.92	6.89	6.99	6.98	6.96	0.81
ACR	6.27	5.90	5.89	6.12	6.30	6.10	3.21

3 结论

本法用丙烯醛水合制 3-HPA 并进一步加氢制 1,3-PDO 的原料和反应液的分析,选择乙二醇作为内标物定量分析丙烯醛原料、水合反应液和加氢反应液中各主要目标物质的含量,并计算反应相关的转化率和收率等指标。该方法不仅操作简单,而且具有较高的准确度和良好的重复性,为催化剂的研究、评价和工艺条件提供了较好的依据。

参考文献:

[1] 韩 飞. PTT 纤维的制备及应用 [J]. 合成纤维工业, 1997, 5(20) :34-36.

[2] 陈国康. 聚对苯二甲酸丙二酸树脂的合成 [J]. 合成纤维工业, 1998, 5(21) :26-29.

[3] 李吉春,赵旭涛. 1,3-丙二醇的合成方法及技术进展 [J]. 石化技术与应用, 2004, 22(1) :4-11.

[4] Dietrich A, Norbert W. Method of preparing 1,3-propanediol [P]. US:5015798, 1991-05-14.

[5] Thomas H, Dietrich A. Process for the preparation of 1,3-propanediol [P]. US:5364987 :1994-11-15.

[6] 顾超然,徐泽辉,夏蓉晖. 3-羟基丙醛的定量分析 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(4) :51-53.

[7] 白雪峰. 丙烯醛水合加氢法制备 1,3-丙二醇 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(5) :37-40.

[8] 徐泽辉,郭世卓,王佩琳. 丙烯醛水合加氢制 1,3-丙二醇 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(12) :21-24.

[9] 宁春利,舒月峰,张春雷,等. 3-羟基丙醛加氢制 1,3-丙二醇的研究 [J]. 化学世界, 2005, 46(5) :293-295.