

分类号

O657.7

学校代码

10426

密级

不保密

学号

# 青岛科技大学

## 工程硕士研究生学位论文

论文题目：色谱技术在环氧乙烷工业生产中的应用

姓名：姜元媛

指导教师：范志先

工程领域：化学工程

研究方向：色谱分析

2016年5月28日



# 色谱技术在环氧乙烷工业生产中的应用

学位论文完成日期: 2016-05-28

指导教师签字: 范志光

答辩委员会成员签字: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## 色谱技术在环氧乙烷工业生产中的应用

### 摘要

随着全球环氧乙烷市场需求的增长，亚洲已成为世界上环氧乙烷最大的消费地区。因为巨大的市场需求，从 2010 年到 2016 年，我国环氧乙烷工业已步入一个快速发展时期，多家企业计划建设规模化环氧乙烷生产装置，环氧乙烷生产能力将快速增加。同时，环氧乙烷下游行业热点频现，由早期的表面活性剂，到乙醇胺、氯化胆碱再到现在的减水剂，这些都造就了环氧乙烷下游行业的蓬勃发展，成为环氧乙烷不断热销的根本保障。

环氧乙烷工业的快速发展，对环氧乙烷分析测试方法提出了更高的要求。色谱技术作为目前广泛使用的一种分析测试手段，因其适用范围广，测试速度快，准确性高，在环氧乙烷工业生产中得到了很好的应用。本文研究了几种色谱技术在环氧乙烷工业生产中的具体应用。

首先，在环氧乙烷工业生产中常常需要测试中控样品中环氧乙烷的含量，通过测试的结果来调整生产装置的控制参数。本文研究了一种利用气相色谱法测定环氧乙烷(EO)含量的方法。该测试方法和传统方法相比，采用了内标技术，有效的消除了环氧乙烷挥发引入的测试误差，从而大大提高了分析准确度，经过实验证明，该方法的定量限可以达到 0.01 % ( $m/m$ )，在 0~5 % ( $m/m$ ) 的范围内线性关系良好，能够覆盖生产所需的浓度范围，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，分析时间短，样品前处理过程简单，重复性好，线性范围宽，完全可以满足环氧乙烷工业生产的需求。

其次，在环氧乙烷工业生产中还需要经常测试生产过程中循环气的组成，根据循环气中各组分的浓度，调节生产参数，控制环氧乙烷产量，减少副反应的发生。本文建立了一种利用气相色谱测定环氧乙烷循环气的方法。该方法采用双柱，双检测器(TCD 和 FID 串联)技术，实现了同时测定环氧乙烷循环气中氮气，氩气，二氧化碳，甲烷，乙烷，乙烯和环氧乙烷的含量。该方法的优点是操作简单，仅一次分析就能完成对循环气中所有组分浓度的测试，大大节省了分析时间，能充分满足实际生产中对循环气分析准确快速的要求。经过验证，在生产所需的浓度范围，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %。

本文还研究了利用高效液相色谱法测定环氧乙烷中醛含量的方法。在环氧乙烷生产过程中会不可避免的生成副产物醛，如果产品中醛的含量太高，就会影响下游产品的质

量，因此需要建立有效的方法来监测生产过程中的醛，帮助生产装置降低最终产品中的醛含量。本文研究这种方法通过衍生化技术，可测定环氧乙烷中控样品和最终产品中的甲醛，乙醛和丙醛含量，经过验证，甲醛的线性范围为 0~30 mg/kg，定量限可达到 0.1 mg/kg，乙醛的线性范围为 0~80 mg/kg，定量限可达到 0.5 mg/kg，丙醛的线性范围为 0~80 mg/kg，定量限可达到 0.5 mg/kg。在线性范围内，回收率均在 95~105 %之间，相对标准偏差小于 2 %。该方法的线性范围宽，回收率好，可以为生产装置提供比较全面的分析数据，从而指导装置合理的调节生产参数。

另外，本文还研究了利用气相色谱法测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的方法。在利用氧气直接氧化法生产环氧乙烷的工艺中，需要用到工业氧气，其中含有的氩气杂质会在反应器中积聚，因此，需要建立方法测定循环气中氧气和氩气的含量。该方法采用低温冷阱技术，解决了常规分析中，氧氩合峰的技术难题，实现了氩气和氧气的完全分离，从而可以为装置提供更准确的氩气和氧气含量信息，指导工艺生产。本方法采用低温冷阱以低的起始柱温实现了氩气和氧气的完全分离，从而可以为生产装置提供更为准确的氧气和氩气结果。经过实验证明，分离效果很好，方法的回收率在 100%左右，相对标准偏差小于 2%，完全可以满足生产的要求。

本文最后研究了利用气相色谱测定环氧乙烷水溶液中醇含量的方法。在环氧乙烷工业生产中不可避免会产生的各种醇类物质，这些醇类物质会在系统中积聚，因此需要建立方法测定这些醇的种类和含量。该方法采用了内标技术，可以准确测定乙二醇，二乙二醇，三乙二醇的含量，经过实验证明，方法的回收率在 95~105%之间，相对标准偏差小于 2%，线性范围很宽，准确度高，可以很好的满足环氧乙烷生产的需要，而且同样适用于环氧乙烷乙二醇联产装置的生产需要。

通过上述研究不难发现，色谱技术在环氧乙烷工业生产中有着广泛的应用前景，它可以大大提高分析的效率和准确性。今后，随着联用技术的广泛应用，色谱技术在石油化工领域将成为不可替代的分析手段，发挥更大的作用。

**关键词：**气相色谱法 高效液相色谱法 环氧乙烷

# THE APPLICATION OF CHROMATOGRAPHY IN ETHYLENE OXIDE PRODUCTION

## ABSTRACT

With the growth of demand for ethylene oxide in the global market, Asia has become the largest consumption area in the world. Because of the huge market demand, from 2010 to 2015, ethylene oxide industry of China has entered a period of rapid development. Many companies plan to build large-scale production plant of ethylene oxide, and ethylene oxide production capacity will increase rapidly. Meanwhile, the downstream industry of ethylene oxide is a hot spot, from the early surfactant, the ethanolamine, choline chloride to the current water reducer, creating a booming downstream industry of ethylene oxide, which is a fundamental guarantee of ethylene oxide hot selling.

With the rapid development of ethylene oxide industry, people put forward higher requirements for ethylene oxide analytical methods. Chromatography as an analytical technology is widely used because of its wide application range, high testing speed, high accuracy, and it has been well used in the industrial production of ethylene oxide. This article describes several specific applications of chromatographic techniques industrial production of ethylene oxide.

First, in the industrial production of ethylene oxide it is often necessary to test the content of ethylene oxide in the control sample, and adjusting the control parameters of the production by the test results. This paper describes a measurement of ethylene oxide (EO) content by gas chromatography methods. The internal standard method is applied, eliminating the measurement errors introduced by volatilizing of ethylene oxide. The experiments show the limit of quantification of the method may reach 0.01% (m / m), in the range of 0 ~ 5% (m / m) there is a good linear relationship, the method can be cover the range of concentration needed by the production and the recovery in the 95 ~ 105% and the relative standard deviation of less than 2%. It has a high accuracy, good reproducibility, wide linear range, which covers all concentrations of the conventionally production, and used as a routine analysis method of ethylene oxide process control.

Secondly, in the industrial production of ethylene oxide it is often needed to test the composition of the recycle gas, depending on the concentration of each component in the recycle gas, adjusting the production parameters to controlling ethylene oxide production and reducing the incidence of side reactions. This paper introduces a gas chromatographic method for ethylene oxide gas cycle. The method uses double-column, dual detector (TCD and FID series) technology, simultaneous determining the content of nitrogen, argon, carbon dioxide, methane, ethane, ethylene and ethylene oxide in the recycle gas. The method is simple, and the analysis can be done only once all components of the recycle gas concentrations tested, saving analysis time, can fully meet the requirement of actual production. Confirmed by the experiments, in the concentration range needed by the production, the recovery is between 95 to 105% and the relative standard deviation is less than 2%.

This paper describes the determination of the aldehyde content in ethylene oxide by HPLC method. It is inevitably generated aldehyde by-products in an ethylene oxide manufacturing process, if the content of the aldehyde product is too high, it will affect the quality of downstream products, therefore it need to establish a method for monitoring the aldehyde content in production process, to help reduce aldehyde content in the final production. This article describes a method by derivatization, and ethylene oxide can be measured in the control sample and the final product of formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde content in a wide linear range and can provide a more comprehensive analyze data to guide production device reasonable regulation of production parameters. After verification, the linear range of formaldehyde is 0 ~ 30 mg / kg, the limit of quantification can reach 0.1 mg / kg, the linear range of acetaldehyde is 0 ~ 80 mg / kg, the limit of quantification can reach 0.5 mg / kg, linear propanal in the range of 0 ~ 80 mg / kg, the limit of quantification can reach 0.5 mg / kg. The linear range, recovery was between 95 to 105%, the relative standard deviation of less than 2%.

In addition, this article describes the determination of argon and oxygen in the ethylene oxide recycling gas by gas chromatography method. We know that industrial oxygen is used in direct oxidation with oxygen in the production of ethylene oxide process, argon impurities contained in it will accumulate in the reactor, and therefore, we need to set up a method for the determination of oxygen and argon content in the ethylene oxide recycle gas. The method uses a low temperature cold trap technology to solve the technical problem, it dosen't achieve a complete separation of argon and oxygen. The experiments show, good separation, recovery



methods around 100%, the relative standard deviation of less than 2%. This method can provide more accurate content of argon and oxygen for the unit and guide production of the plant.

Finally, this paper describes the determination of the alcohol content in the aqueous solution of ethylene oxide by gas chromatographic method. During ethylene oxide industrial production, it is inevitable that various alcohols will produce and they can build up in the system. So we need to establish a method for determining the type and content of these alcohols. The method uses an internal standard technique, can be accurately measured the content of ethylene glycol, diethylene glycol and triethylene glycol. The experiments show, recovery of between 95 to 105%, the relative standard deviation of less than 2%, a wide linear range, high accuracy, can satisfy the needs of ethylene oxide production, and the same applies to the ring ethylene oxide glycol production needs cogeneration unit.

Through the above description, we conclude that chromatography technology has broad application prospects in the industrial production of ethylene oxide, which greatly improves the efficiency and accuracy of the analysis. With the extensive application of hyphenated techniques, chromatographic techniques have become an irreplaceable tool in the field of petrochemical analysis.

**KEY WORDS:** Gas chromatography (GC); High performance liquid chromatography (HPLC); Ethylene Oxide



## 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	<b>1</b>
1.1 环氧乙烷的基本信息 .....	1
1.1.1 工业环氧乙烷的技术要求 .....	2
1.1.2 环氧乙烷的处置和储存 .....	2
1.1.3 环氧乙烷的包装和运输 .....	3
1.1.4 环氧乙烷的急救措施 .....	3
1.1.5 环氧乙烷的消防措施 .....	4
1.2 环氧乙烷的工业合成 .....	4
1.2.1 环氧乙烷工业合成的历史 .....	4
1.2.2 氯醇法合成环氧乙烷 .....	4
1.2.3 直接氧化法合成环氧乙烷 .....	5
1.3 环氧乙烷的应用 .....	8
1.3.1 环氧乙烷的工业应用 .....	8
1.3.2 环氧乙烷的非工业应用 .....	8
1.3.3 全球环氧乙烷的生产及市场需求情况 .....	9
1.3.4 中国环氧乙烷市场 .....	10
1.4 色谱技术在环氧乙烷工业生产中的应用 .....	12
1.4.1 气相色谱法在环氧乙烷工业生产中的应用 .....	14
1.4.2 高效液相色谱法在环氧乙烷工业生产中的应用 .....	14
1.5 研究的意义和目的 .....	14
<b>第二章 气相色谱法测定环氧乙烷的含量</b> .....	<b>17</b>
2.1 材料和方法 .....	17
2.1.1 实验设备 .....	17
2.1.2 实验试剂 .....	17
2.1.3 标准溶液的配制 .....	17
2.1.4 内标溶液的配制 .....	18
2.1.5 测试溶液的制备 .....	19
2.1.6 色谱条件 .....	19

2.2 结果与讨论 .....	19
2.2.1 色谱条件建立 .....	19
2.2.2 线性范围和相关系数 .....	20
2.2.3 回收率和精密度 .....	21
2.2.4 定量限 .....	22
2.2.5 讨论 .....	23
2.3 小结 .....	23
<b>第三章 气相色谱法在环氧乙烷循环气测定中的应用 .....</b>	<b>25</b>
3.1 材料和方法 .....	25
3.1.1 实验设备 .....	25
3.1.2 实验试剂 .....	25
3.1.3 色谱条件 .....	25
3.2 结果与讨论 .....	26
3.2.1 色谱条件的建立 .....	26
3.2.2 回收率和精密度 .....	27
3.2.3 讨论 .....	29
3.3 小结 .....	29
<b>第四章 高效液相色谱法测定环氧乙烷中的醛含量 .....</b>	<b>31</b>
4.1 材料和方法 .....	31
4.1.1 实验设备 .....	31
4.1.2 实验试剂 .....	31
4.1.3 衍生试剂的制备 .....	31
4.1.4 流动相 A (磷酸二氢铵水溶液) 的制备 .....	31
4.1.5 标准溶液的制备 .....	31
4.1.6 色谱条件 .....	33
4.1.7 空白测试溶液的制备 .....	34
4.1.8 样品测试溶液的制备 .....	34
4.1.9 标准曲线的建立方法 .....	34
4.2 结果与讨论 .....	34

4.2.1 线性范围及相关系数 .....	34
4.2.2 回收率和精密度 .....	38
4.2.3 定量限 .....	39
4.2.4 讨论 .....	40
4.3 小结 .....	40
<b>第五章 气相色谱法测定环氧乙烷循环气中的氩气和氧气 .....</b>	<b>41</b>
5.1 材料和方法 .....	41
5.1.1 实验设备 .....	41
5.1.2 实验试剂 .....	41
5.1.3 色谱条件 .....	41
5.2 结果与讨论 .....	42
5.2.1 色谱条件的建立 .....	42
5.2.2 回收率和精密度 .....	43
5.2.3 讨论 .....	44
5.3 小结 .....	44
<b>第六章 气相色谱法测定环氧乙烷水溶液中的醇含量 .....</b>	<b>47</b>
6.1 材料和方法 .....	47
6.1.1 实验设备 .....	47
6.1.2 实验试剂 .....	47
6.1.3 标准溶液的制备 .....	47
6.1.4 测试溶液的制备 .....	49
6.1.5 色谱条件 .....	50
6.2 结果与讨论 .....	50
6.2.1 色谱条件的建立 .....	50
6.2.2 线性范围及相关系数 .....	50
6.2.3 回收率和精密度 .....	56
6.2.4 讨论 .....	59
6.3 小结 .....	60
<b>结论与展望 .....</b>	<b>61</b>

参考文献 .....	63
附录一 略缩词表 .....	65
附录二 环氧乙烷的物理性质 .....	66
附录三 环氧乙烷的主要下游产品 .....	67
致 谢 .....	73
攻读学位期间发表的学术论文目录 .....	74
声 明 .....	75

## 第一章 绪论

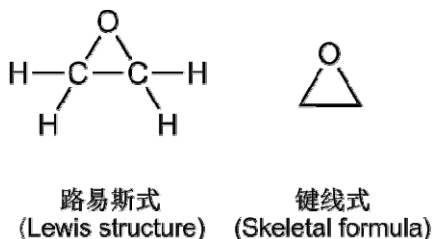
### 1.1 环氧乙烷的基本信息

英文名称: Ethylene oxide, 简称 EO;

其他名称: 虫菌畏; 氧化乙烯; 一氧三环; 恶烷。Oxirane; Anprolene; 2-Epoxyethane; 12/88; Ciba-Geigy 9138; Dihydrooxirene; Dimethylene oxide; ETO; Epoxyethane; Mirror Ox; Oxacyclopropane; Oxane; Oxidoethane; Oxirene, dihydro-; Oxyfume; Oxyfume 12; Oxyfume 2002; T-Gas;

英文化学名称: Oxirane<sup>[1]</sup>;

化学结构式:



分子式:  $C_2H_4O$ ;

相对分子质量(2011): 44.05;

化学文摘社登录号: 75-21-8;

环氧乙烷是一种环醚类有机化合物, 有毒的致癌物质。纯品为无色易燃有毒气体, 熔点 $-111.3\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点 $10.7\text{ }^\circ\text{C}$ , 饱和蒸汽压 $145.91(20\text{ }^\circ\text{C})$ , 闪点 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , 密度 $0.882\text{ g/L}$ , 与水互溶, 溶于大多数有机溶剂。

健康危害: 环氧乙烷是一种中枢神经抑制剂、刺激剂和原浆毒物。急性中毒: 患者有剧烈的搏动性头痛、头晕、恶心和呕吐、流泪、呛咳、胸闷、呼吸困难; 重者全身肌肉颤动、言语障碍、共济失调、出汗、神志不清, 以致昏迷。还可见心肌损害和肝功能异常。抢救恢复后可有短暂精神失常, 迟发性功能性失音或中枢性偏

瘫。皮肤接触迅速发生红肿，数小时后起泡，反复接触可致敏。液体溅入眼内，可致角膜灼伤。慢性影响：长期少量接触，可见有神经衰弱综合征和植物神经功能紊乱。

### 1.1.1 工业环氧乙烷的技术要求

外观：无色透明，无机械杂质。

工业用环氧乙烷应符合表 1-1 所示的技术要求<sup>[2]</sup>。

**表 1-1 环氧乙烷的技术要求**

Table 1-1 Technical Requirements of ethylene oxide

项目	指标	
	优等品	一级品
环氧乙烷的质量分数/%，≥	99.95	99.90
总醛（以乙醛计）的质量分数/%，≤	0.003	0.01
水的质量分数/%，≤	0.01	0.05
酸（以乙酸计）的质量分数/%，≤	0.002	0.01
二氧化碳的质量分数/%，≤	0.001	0.005
色度/Hazen 单位（铂-钴色号），≤	5	10

### 1.1.2 环氧乙烷的处置和储存

操作注意事项：密闭操作，局部排风。操作人员必须经过专门培训，严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴自吸过滤式防毒面具（全面罩），穿防静电工作服，戴橡胶手套。远离火种、热源，工作场所严禁吸烟。使用防爆型的通风系统和设备。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与酸类、碱类、醇类接触。禁止撞击和震荡。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。

储存注意事项：储存于阴凉、通风的库房。远离火种、热源。避免光照。库温不宜超过 30℃。应与酸类、碱类、醇类、食用化学品分开存放，切忌混储。采用防爆型照明、通风设施。禁止使用易产生火花的机械设备和工具。储区应备有泄漏应急处理设备。



泄露应急处理：迅速撤离泄漏污染区人员至上风处，并立即隔离 150 m，严格限制出入。切断火源。建议应急处理人员戴自给正压式呼吸器，穿防静电工作服。尽可能切断泄漏源。用工业覆盖层或吸附/吸收剂盖住泄漏点附近的下水道等地方，防止气体进入。合理通风，加速扩散。喷雾状水稀释、溶解。构筑围堤或挖坑收容产生的大量废水。如有可能，将漏出气用排风机送至空旷地方或装设适当喷头烧掉。漏气容器要妥善处理，修复、检验后再用。

### 1.1.3 环氧乙烷的包装和运输

包装：工业用环氧乙烷采用不锈钢钢瓶包装，或采用罐体材料为不锈钢的罐车罐装。钢瓶和罐车的充装量不得大于 0.79 kg/L。工业用环氧乙烷包装容器上应有牢固的标志，标明产品名称、生产厂名称和厂址、商标、生产日期或批号、质量等级、净质量、生产许可证号和检验标准编号等。产品包装容器上还应显著地标明 GB190 规定的“易燃液体”、“爆炸品”及“有毒品”标志<sup>[2]</sup>。

运输注意事项：铁路运输时应严格按照铁道部《危险货物运输规则》中的危险货物配装表进行配装。采用钢瓶运输时必须戴好钢瓶上的安全帽。钢瓶一般平放，并应将瓶口朝同一方向，不可交叉；高度不得超过车辆的防护栏板，并用三角木垫卡牢，防止滚动。运输时运输车辆应配备相应品种和数量的消防器材。装运该物品的车辆排气管必须配备阻火装置，禁止使用易产生火花的机械设备和工具装卸。严禁与酸类、碱类、醇类、食用化学品等混装混运。夏季应早晚运输，防止日光曝晒。中途停留时应远离火种、热源。公路运输时要按规定路线行驶，禁止在居民区和人口稠密区停留。铁路运输时要禁止溜放。

### 1.1.4 环氧乙烷的急救措施

皮肤接触：立即脱去污染的衣着，用大量流动清水冲洗至少 15 min。就医。

眼睛接触：立即提起眼睑，用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 15 min。就医。

吸入：迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给输氧。如呼吸停止，立即进行人工呼吸。呼吸心跳停止时，立即进行人工呼吸和胸外心脏按压术。

### 1.1.5 环氧乙烷的消防措施

危险特性：其蒸气能与空气形成范围广阔的爆炸性混合物。遇热源和明火有燃烧爆炸的危险。若遇高热可发生剧烈分解，引起容器破裂或爆炸事故。接触碱金属、氢氧化物或高活性催化剂如铁、锡和铝的无水氯化物及铁和铝的氧化物可大量放热，并可能引起爆炸。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇火源会着火回燃。

有害燃烧产物：一氧化碳、二氧化碳。

灭火方法：切断气源。若不能切断气源，则不允许熄灭泄漏处的火焰。喷水冷却容器，可能的话将容器从火场移至空旷处。

灭火剂：雾状水、抗溶性泡沫、干粉、二氧化碳。

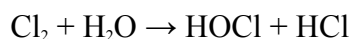
## 1.2 环氧乙烷的工业合成

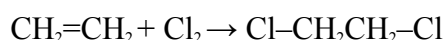
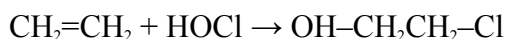
### 1.2.1 环氧乙烷工业合成的历史

环氧乙烷工业化生产可以追溯到 1914 年，巴斯夫（BASF）建立了第一家以氯醇法生产环氧乙烷的工厂。当时这种方法并不受青睐，因为在生产过程中会消耗大量的氯气，腐蚀设备，污染环境，而且产品的纯度比较低<sup>[3]</sup>。1931 年 Lefort 发明利用空气直接氧化生产环氧乙烷的方法，这种方法和氯醇法相比更有效率，也更安全环保。1937 年，联碳公司（UCC）开设了第一家采用此工艺的工厂<sup>[4]</sup>。1958 年，壳牌石油公司发明了氧气直接氧化法，以氧气代替空气生产环氧乙烷，此种方法更为有效。到了 20 世纪 50 年代，在美国大约有一半的工厂采用这种工艺生产环氧乙烷，而到了 1975 年以后，这种方法更是完全取代了以往的生产方法<sup>[5]</sup>。

### 1.2.2 氯醇法合成环氧乙烷

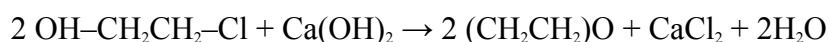
氯醇法生产环氧乙烷分三步进行：1) 氯气与水反应生成次氯酸，次氯酸再与乙烯反应生成氯乙醇；2) 氯乙醇用石灰乳皂化生成环氧乙烷；3) 环氧乙烷的纯化。这些步骤是连续进行的。第一步，生成氯乙醇的反应方程式如下：





为了抑制乙烯转化成二氯乙烷的副反应，在生产过程中必须保持反应蒸汽中乙烯浓度在 4~6 %<sup>[6]</sup>。

接下来，氯乙烷水溶液将会和 30 % 的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液反应生成环氧乙烷和氯化钙，反应方程式如下：



生产的环氧乙烷经过精馏纯化后即可得到了最终产品。这种工艺环氧乙烷的理论转化率在 80 % 左右，生产效率比较低，并且存在的严重缺点：1) 消耗氯气，排放大量污水，造成严重污染；2) 乙烯次氯酸化生产氯乙醇时，产生二氧化碳等副产物；3) 在氯乙醇皂化时生产的环氧乙烷可异构化为乙醛，造成环氧乙烷损失，乙烯单耗高；4) 产品中醛的含量高。

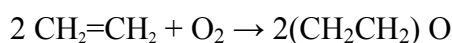
目前氯醇法由于装置小、产量少、质量差、消耗大，成本高，与大装置氧化法生产的高质量产品相比已失去了市场竞争能力。

### 1.2.3 直接氧化法合成环氧乙烷

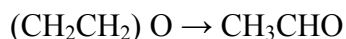
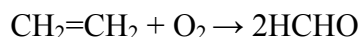
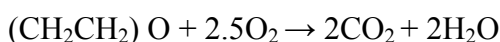
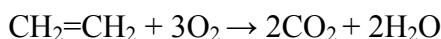
乙烯直接氧化法生产环氧乙烷的专利很多，但全球环氧乙烷专利技术大部分仍为英荷壳牌 (Shell)、美国科学设计公司 (SD) 和美国陶氏公司 (DOW) 三家公司所垄断，此外拥有环氧乙烷生产技术的还有日本触媒公司、德国 Huels 和意大利 Snam 等。全世界环氧乙烷生产装置，采用 Shell、SD、Dow 三大公司技术的生产能力占环氧乙烷总能力的 90% 以上<sup>[7]</sup>。

乙烯和氧在银催化剂上催化合成环氧乙烷，发生的反应如下：

主反应：



副反应：



工业规模化利用乙烯直接氧化法生产环氧乙烷的装置一般都包括以下几个单元：

- 主反应器
- 环氧乙烷洗涤器
- 环氧乙烷去洗涤器
- 汽提和精馏塔
- 二氧化碳脱除和去洗涤器

**主反应器：**主反应器是由数千个成束的催化剂管组成的。这些催化剂管通常有 6 至 15 m 长，内径为 20 至 50 mm。装在这些管中的催化剂是一些直径 3 至 10 mm 的球或环。在反应器中，反应温度为 200℃ 到 300℃，反应压力为 1 到 3 MPa。为了维持该温度，反应器的冷却系统起着至关重要的作用。随着催化剂的老化，其选择性降低，反应会生成更多的二氧化碳副产物。

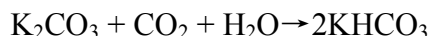
**环氧乙烷洗涤器：**从主反应器来的气体物料，包含环氧乙烷（1~2%）和二氧化碳（5%），被冷却后，送入环氧乙烷洗涤器。在这里，水被用洗涤剂，带走多数环氧乙烷和一定量的二氧化碳，氮气，乙烯，甲烷和醛（由循环物料引入）。此外，一小部分被留在环氧乙烷洗涤器中气体（0.1~0.2%），将被连续地除去，以防止一些惰性化合物（包括氮气，氩气和乙烷）的积聚。

**环氧乙烷去洗涤器：**从环氧乙烷洗涤器来的环氧乙烷水溶液被送到环氧乙烷脱吸附器。在这里，环氧乙烷作为塔顶产品，而塔底产品主要是一些醇类物质。当环氧乙烷被从循环气用水洗涤进水溶液时，不可避免产生一些醇类物质（即单乙二醇，乙二醇和其它聚乙二醇）。因此，为了防止它们在系统中累积，应将它们不断从系统中抽提出去。

**汽提和蒸馏塔：**在此，环氧乙烷物料中低沸点组分被去除，然后蒸馏，以将其

分离成水和环氧乙烷。

二氧化碳脱除：从环氧乙烷洗涤器得到的循环物料被压缩后，侧线送入二氧化碳洗涤器。此处二氧化碳被溶解于热碳酸钾水溶液（即洗涤介质）。二氧化碳的溶解，不仅是物理现象，也是化学现象，即二氧化碳和碳酸钾反应生成碳酸氢钾。



二氧化碳的去洗涤器：上述碳酸钾水溶液（富含二氧化碳），被送入二氧化碳去洗涤器，在这里二氧化碳被逐步（通常两步）去除。第一步骤除去烃类气体，第二步骤去除二氧化碳。

乙烯直接氧化法分为空气直接氧化法和氧气直接氧化法。前者以空气为氧化剂，后者用浓度大于 95 %（体积）的氧气作为氧化剂。

空气直接氧化法：空气直接氧化法用空气作氧化剂，因此生产中必须有空气净化装置，以防止空气中有害杂质带入反应器而影响催化剂的活性。空气法的特点是由两台或多台反应器串联，即主反应器和副反应器，为使主反应器催化剂的活性保持在较高水平（63 %-75 %），通常以低转化率操作（20 %-50 %）。

氧气直接氧化法：是采用制备纯氧或有其他氧源作氧化剂。由于钢铁工业和其它工业大量使用氧气，而化学工业、玻璃和食品工业愈来愈多地使用氮气作惰性保护气体，空气分离装置愈建愈多，规模也愈来愈大，氧气来源渠道多，价格低廉，因此近 25 年来，建造的绝大多数生产环氧乙烷的工厂采用纯氧直接氧化技术。一些原先用空气作氧化剂的环氧乙烷工厂也纷纷改用纯氧直接氧化技术。纯氧直接氧化技术的优点是排放气体含乙烯比空气法少，乙烯的消耗定额比空气法小（前者为 0.83~0.9 t 乙烯/tEO,后者为 0.90~1.05 t 乙烯/tEO），设备和管道比空气法少。就新建工厂的投资而言，若氧气从外面输入，工厂不需建空分装置，则氧气法的投资比空气法明显降低；若工厂自建空分装置时，经测算，生产能力达到 20 万 t/a 以上时，氧气法的投资仍可比空气法低。由于用纯氧作氧化剂，连续引入系统的惰性气体大为减少，未反应的乙烯基本上可完全循环使用。氧气氧化法无论是在生产工艺、生产设备、产品收率、反应条件上都具有明显的优越性，因此目前国内外环氧乙烷大规模工业化生产几乎全部采用氧气直接氧化法。

## 1.3 环氧乙烷的应用

### 1.3.1 环氧乙烷的工业应用

环氧乙烷作为一种重要的原料，被广泛应用于化工生产。其中，大部分的环氧乙烷被用于合成乙二醇，同时可生产出二乙二醇和三乙二醇，这占到全球消费量的75%。其他重要的产品包括乙二醇醚，乙醇胺和乙氧基化物。

乙二醇可以用作防冻剂，液体冷却剂和溶剂。聚乙二醇可用于生产香水，化妆品，药品，润滑油，油漆稀释剂和增塑剂。乙二醇醚可用于生产制动液，洗涤剂，溶剂，油漆和涂料。乙醇胺可用于肥皂、洗涤剂的制造和天然气的净化。乙氧基化物是环氧乙烷和醇，酸或胺反应的产物，它们可用于生产洗涤剂，表面活性剂，乳化剂和分散剂<sup>[8]</sup>。

### 1.3.2 环氧乙烷的非工业应用

环氧乙烷可杀灭细菌（及其内孢子）、霉菌及真菌，因此可作为一些不能耐受高温消毒的物品以及材料的气体杀菌剂。因其具有对金属不腐蚀，无残留气味的优点，目前广泛用于医疗设备和仪器，包装材料和服装，手术和科研设备的灭菌消毒<sup>[9]</sup>。环氧乙烷和二氧化碳（环氧乙烷含量为8.5~80%），氮或氟利昂（环氧乙烷含量为12%）组成的混合物，可作为处理烟草储存设施，谷物和大米包装袋，服装，毛皮和珍贵文件的熏蒸剂使用<sup>[10]</sup>。环氧乙烷还可以用于加速烟叶的成熟。

环氧乙烷易与酸作用，因此可作为抗酸剂添加于某些物质中，从而降低这些物质的酸度或者使用其长期不产生酸性。例如，在生产氯化丁基橡胶时，异丁烯与异戊二烯共聚物的溶液在氯化前如果加入环氧乙烷，则成品即可完全不用碱洗和水洗。

环氧乙烷分解时会释放巨大的能量，因此可以作为热压弹的主要成分（燃料空气炸药）<sup>[11]</sup>。

由于环氧乙烷易燃及在空气中有广阔的爆炸浓度范围，它有时被用作燃料气化爆弹的燃料成份。环氧乙烷自动分解时能产生巨大能量，可以作为火箭和喷气推进器的动力，一般是采用硝基甲烷和环氧乙烷的混合物（60:40-95:5）。这种混合燃料燃烧性能好，凝固点低，性质比较稳定，不易引爆。

### 1.3.3 全球环氧乙烷的生产及市场需求情况

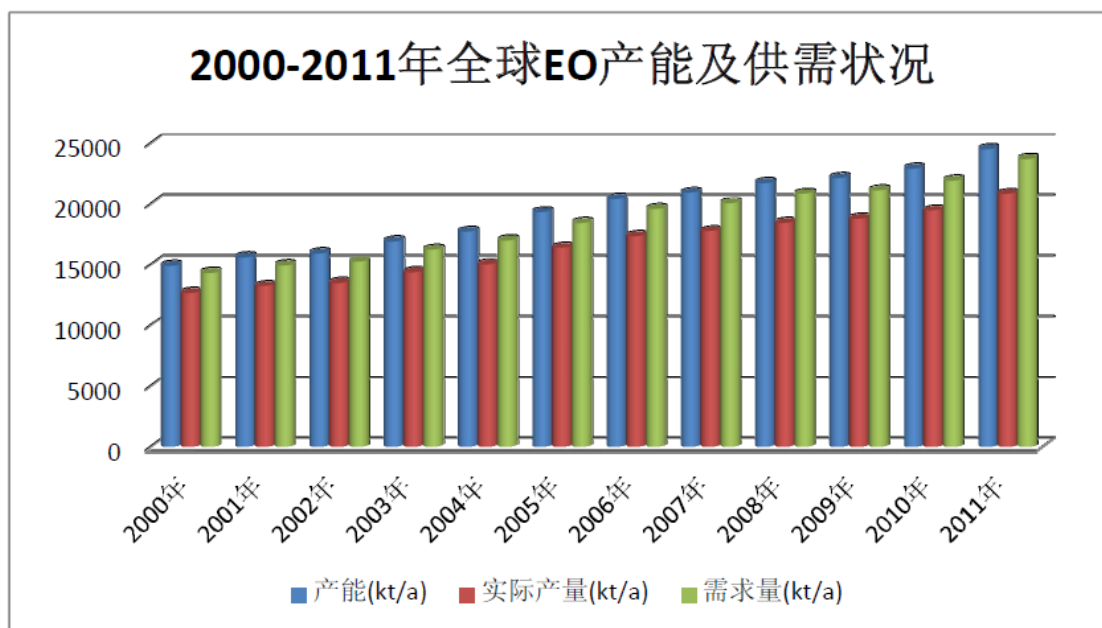


图 1-1 2000-2011 年全球 EO 产能及供需状况

Fig 1-1 2000-2011 global EO capacity and supply and demand situation

说明：1) 全球的环氧乙烷因需求的增长，带动众多企业开始不断的投资该项目，结果全球的 EO 开始出现增长态势；2) 2011年全球环氧乙烷产能达到2460万吨，预计2017年全球产能达到2700万吨，未来几年虽然增长有所减缓，但市场潜力巨大。

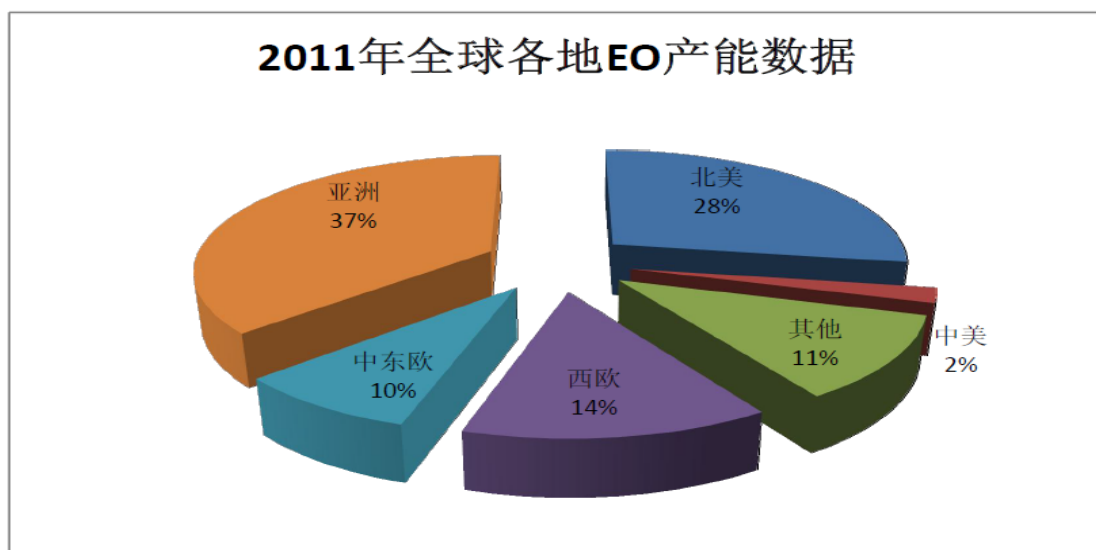


图 1-2 2011 年全球各地 EO 产能数据

Fig 1-2 2011 global EO capacity data

说明：1) 亚洲作为环氧乙烷的主要生产地，产能超过 36%；2) 其次是北美、西欧、中东，这四个区域占全球 85%，因此该四个区域也是主要的消费区域。

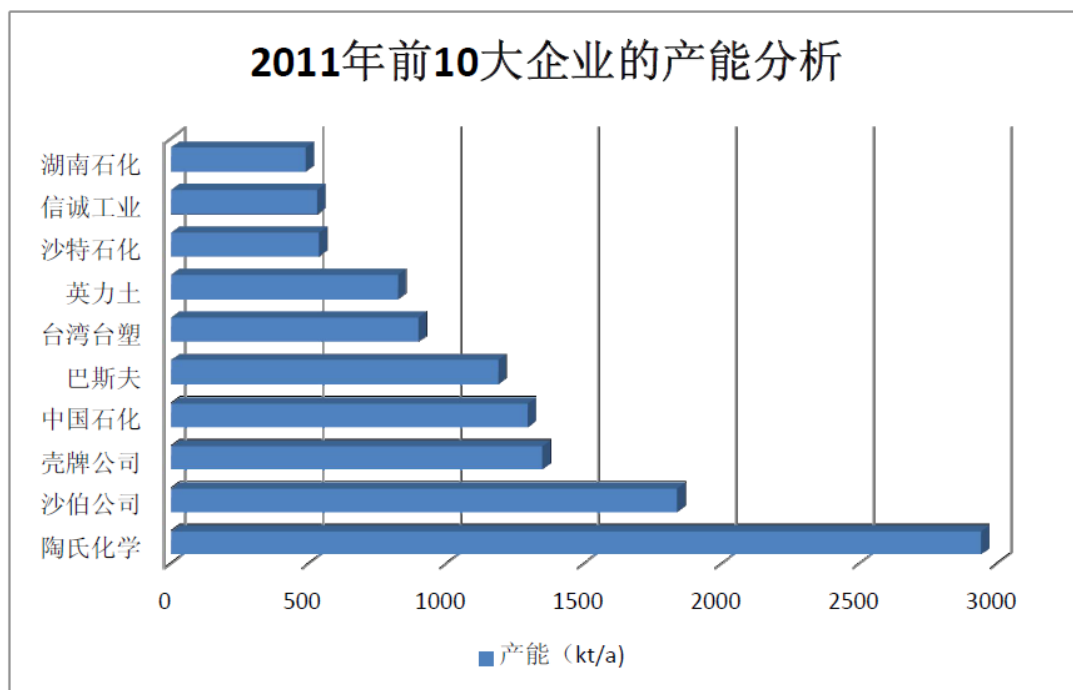


图 1-3 2011 年前 10 大企业的产能分析

Fig 1-3 Capacity analysis of top 10 enterprises in 2011

说明：1) 陶氏是最大的生产企业，在加拿大、科威特、荷兰、美国有生产装置，产能达到 2942kt/a，约占世界总产能的 15.8%，2) 其次是沙伯公司、壳牌，壳牌在荷兰、新加坡、美国建有装置。

### 1.3.4 中国环氧乙烷市场

环氧乙烷是乙烯工业衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的重要化工产品，是一种重要的基本有机化工原料和合成中间体。环氧乙烷广泛应用于生产乙二醇、乙醇胺、乙二醇醚溶剂、非离子表面活性剂、农药乳化剂以及医药中间体、油田化学品等精细化学产品。

目前，我国环氧乙烷及其下游产业处于快速发展阶段，市场发展空间极为广阔。由于环氧乙烷易燃易爆，不宜长途运输，具有明显的地域性，而国内的环氧乙烷的产能远不能达到市场需求量，因此近几年来环氧乙烷下游产品的进口数量呈快速增长态势。此外，与发达国家相比，我国环氧乙烷下游产品结构失衡，种类远少于国外，许多种类产品都依赖进口。国内环氧乙烷行业应提升技术水平与核心竞争力，



促进环氧乙烷消费结构的调整，加快对环氧乙烷下游产品的研究开发，完善环氧乙烷下游精细化工产业链，以保证我国环氧乙烷工业的健康稳定发展。

环氧乙烷是乙烯工业衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的重要有机化工原料，其最大用途是生产乙二醇，其次是生产聚氧乙烯醚表面活性剂、乙醇胺、乙二醇醚、聚醚多元醇等产品。据统计，2011 年全球环氧乙烷生产能力已达 2460 万 t/a，实际产量和消费量均都为 1991.1 万 t。预计 2007-2017 年全球环氧乙烷年均需求增长率为 4.5%，2017 年环氧乙烷产能达到 2700 万 t。

随着石油化工产业的快速发展，我国环氧乙烷下游产业处于快速发展阶段，近年来我国环氧乙烷的产能和产量年均增长率都在 10%左右，环氧乙烷下游产业面临着前所未有的发展良机，目前上海石化、奥克集团等均已在大力发展环氧乙烷下游产业，但国内环氧乙烷及下游产品的产能远不能达到市场需求量，乙二醇等各种环氧乙烷下游精细化工产品近年来的进口数量呈现快速增长态势。综合来看，我国环氧乙烷深加工产业现状有以下特点。

1.3.4.1 环氧乙烷产能产量不足，下游产品大量依赖进口。目前国内环氧乙烷产能产量严重不足，无法满足国内对乙二醇等环氧乙烷深加工产业快速增长的需求。与此同时，国外乙二醇及聚酯的消费增长放缓，使得国外乙二醇产品大量输入国内，形成了国内需求过度依赖国外进口的局面，给国内环氧乙烷或乙二醇生产装置带来了巨大的竞争压力和潜在风险。另外，环氧乙烷的下游产品，特别是乙二醇、乙二醇醚和乙醇胺等产品的进口量远远超过了国内的生产量，已经形成了国外对我国相关产品的倾销局面。如 2008 年我国乙二醇产能为 2195kt/a，而进口量达到了 5216kt/a。

1.3.4.2 上下游产地分布不均衡，物流运输制约下游发展。我国环氧乙烷产地主要集中在江苏、上海、北京、吉林等地，形成了北方多南方少，东部多西部少的分布不均的局面；而环氧乙烷下游产品的生产地主要集中在广东、辽宁、江苏、山东、上海、湖北、浙江、陕西、北京、天津等省市，其中广东、山东、湖北、浙江、陕西、天津等地环氧乙烷原料主要依靠北料南运和东料西调，而环氧乙烷运输能力有限、风险较大且费用较高，这些远离原料产地的企业一方面面临着环氧乙烷资源无法保证的风险，一方面在扩大生产规模时受到限制，面临成本升高的压力。

1.3.4.3 下游产品结构不够合理，产品工艺研发能力薄弱。国内环氧乙烷的消费比例中乙二醇占了 70%以上，远远高于发达国家和地区的消费比例。而乙二醇基本上是

由环氧乙烷联产而得，说明国内环氧乙烷精深加工产业发展滞后，产业结构不够合理，高技术、高附加值品种开发十分薄弱。从品种上看，日本已有环氧乙烷下游产品 5000 余种，而我国仅有 300 多种，许多市场需求强劲、附加值高的环氧乙烷衍生产品只能依赖进口。目前我国还没有建立和形成环氧乙烷精深加工产品工艺技术研发基地和科研集群，没有一个以环氧乙烷精深加工为核心业务的国家级工程技术中心。

1.3.4.4 其他生产路线正在研发，替代环氧乙烷尚需时日。部分环氧乙烷下游产品可通过其他工艺技术路线生产，且国内已经开展了大量的研究。比如合成气法制乙二醇，以煤或天然气为原料生成合成气，再利用合成气生产乙二醇，目前可以作为非石油路线的一项技术储备，但要取代以环氧乙烷为原料的生产工艺尚需要技术上有重大突破。

近两年来，环氧乙烷的国内产量有了大幅增加，但仍不能满足需求，需要大量进口乙二醇及其衍生物作为补充。预计在未来的几年里，环氧乙烷的需求仍将高速增长，以满足国内迅猛增加的市场需求<sup>[12]</sup>。

## 1.4 色谱技术在环氧乙烷工业生产中的应用

色谱分离技术又称层析分离技术或色层分离技术，是一种分离复杂混合物中各种组分的有效方法。它是利用不同物质在由固定相和流动相构成的体系中具有不同的分配系数，当两相作相对运动时，这些物质随流动相一起运动，并在两相间进行反复多次的分配，从而使各物质达到分离。

色谱法从二十世纪初发明以来，经历了整整一个世纪的发展到今天已经成为最重要的分离分析科学，广泛地应用于许多领域，如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生、环境保护，乃至空间探索等。

1952 年马丁和詹姆斯提出用气体作为流动相进行色谱分离的想法，他们用硅藻土吸附的硅酮油作为固定相，用氮气作为流动相分离了若干种小分子量挥发性有机酸。

气相色谱的出现使色谱技术从最初的定性分离手段进一步演化为具有分离功能的定量测定手段，并且极大的刺激了色谱技术和理论的发展。相比于早期的液相色

谱，以气体为流动相的色谱对设备的要求更高，这促进了色谱技术的机械化、标准化和自动化；气相色谱需要特殊和更灵敏的检测装置，这促进了检测器的开发；而气相色谱的标准化又使得色谱学理论得以形成色谱学理论中有着重要地位的塔板理论和 Van Deemter 方程，以及保留时间、保留指数、峰宽等概念都是在研究气相色谱行为的过程中形成的。

气相色谱技术，因其具有分离能力强，灵敏度高、分析速度快等特点，已在石油化工分析中得到了广泛的应用。例如，气体分析、模拟蒸馏、汽油组成分析、单体硫化物分析，含氧化合物分析等。进入 21 世纪以来，气相色谱技术的发展已渐趋成熟，基础性的创新成果十分有限，但技术性的进步一直在进行着，尤其是与行业相关的应用性研究仍然十分活跃。

1960 年代，为了分离蛋白质、核酸等不易汽化的大分子物质，气相色谱的理论和方法被重新引入经典液相色谱。1960 年代末科克兰、哈伯、荷瓦斯、莆黑斯、里普斯克等人开发了世界上第一台高效液相色谱仪，开启了高效液相色谱的时代。高效液相色谱使用粒径更细的固定相填充色谱柱，提高色谱柱的塔板数，以高压驱动流动相，使得经典液相色谱需要数日乃至数月完成的分离工作得以在几个小时甚至几十分钟内完成。

1971 年科克兰等人出版了《液相色谱的现代实践》一书，标志着高效液相色谱法（HPLC）正式建立。在此后的时间里，高效液相色谱成为最为常用的分离和检测手段，在有机化学、生物化学、医学、药物开发与检测、化工、食品科学、环境监测、商检和法检等方面都有广泛的应用。高效液相色谱同时还极大的刺激了固定相材料、检测技术、数据处理技术以及色谱理论的发展。

液相色谱技术近几十年来发展迅速，尤其是高效液相色谱，因其具有快速有效的分离能力和高灵敏度的检测能力而广泛应用于生物医药、石油化工、食品、环保和检验检疫等多个领域成为最为活跃的分析技术之一。从石油开采、炼制到产品质量控制的整个过程中都离不开色谱，其中针对饱和烃、简单芳烃类和永久性气体分析，气相色谱的应用已众所周知，而对于更宽沸点范围的饱和烃、稠环芳烃、胶质、沥青质等复杂混合物的分析，液相色谱则因其较强的适应性，逐渐成为不可替代的分析手段。近几年来，高效液相色谱在油品分析，尤其是在石油中多环芳烃、重质烃的测定方面取得了突破性的进展。

#### 1.4.1 气相色谱法在环氧乙烷工业生产中的应用

环氧乙烷具有广谱高效的杀菌作用，常被用于工业灭菌和消毒。但是环氧乙烷属于有毒气体，灭菌物品必须等待残留气体完全挥发后才可使用。挥发的气体会污染环境空气，对人体造成伤害。因此，可以利用气相色谱监测环境空气中的环氧乙烷含量，控制其浓度，降低其对环境的污染，减少对人体的伤害。

另外，工业上用氯醇法和乙烯直接氧化法生产环氧乙烷时，这两种方法都会不同程度的产生乙醛，乙烯，二氧化碳等杂质，从而影响后续加成反应产品的质量。可以通过气相色谱法测定环氧乙烷中的这些微量杂质，从而建立产品质量控制的方法。

#### 1.4.2 高效液相色谱法在环氧乙烷工业生产中的应用

环氧乙烷循环反应气中的醛如果含量高，会造成吸收水在循环过程中发泡，后续无法控制。可以利用高效液相色谱技术对环氧乙烷反应气中的甲醛，乙醛定量，帮助装置工艺管理人员了解醛含量增大的原因，从而可以对症处理。

### 1.5 研究的意义和目的

在非工业生产领域，气相色谱法应用的比较广泛，比如用气相色谱测定环境空气中的环氧乙烷含量，利用顶空气相色谱法检测一次性医疗用品中环氧乙烷的残留量，用气相色谱仪测定环氧乙烷的熏蒸浓度等<sup>[13~15]</sup>。

而在工业生产中，对于环氧乙烷的中控样品或最终产品，多采用滴定法或分光光度法测定含量，很少见使用气相色谱法。本文研究的气相色谱法，可测定工业生产中高浓度的环氧乙烷。相对于传统化学方法，样品前处理过程十分简单，分析时间短，针对环氧乙烷易挥发的特性，采用了内标技术，减少了样品挥发造成的分析误差，准确度高，重现性好，线性范围宽，完全可以满足环氧乙烷工业生产的需求。而本方法最大的优点是，减少了分析测试人员与环氧乙烷接触的时间，更加安全环保。

环氧乙烷工业生产的循环气中通常含有氩气，氮气，二氧化碳，甲烷，乙烷，乙烯和环氧乙烷等。其中，甲烷是氧气直接氧化生产环氧乙烷过程中常用的致稳剂

[16], 二氧化碳是反应的主要副产物, 它的存在会增加循环气的酸度, 腐蚀设备, 在后续工艺中需要脱除, 而乙烯和环氧乙烷浓度可以反应装置的生产状况。由此可见, 建立一个可靠快速的分析方法对指导装置生产至关重要。

目前已知的气相色谱法大多数都需要分别测试惰性气体和烃类气体<sup>[17-19]</sup>。而本文研究的这种方法通过对气相色谱仪的改装, 利用多阀多柱双检测器联用的技术, 仅需一次分析就可测定循环气中所有组分, 大大节省了分析时间, 可以更及时为生产装置提供准确全面地分析数据。

目前, 国标利用滴定法测定环氧乙烷的醛含量, 这种方法仅能获得总醛的信息。而气相色谱法可以测定环氧乙烷中乙醛和丙醛的含量, 但不能给出甲醛的含量<sup>[20]</sup>。因此这两种方法都不能向生产装置提供更有指导意义的分析测试数据。

而环氧乙烷中的醛也很少使用液相色谱来测定, 因为甲醛, 乙醛和丙醛易挥发, 且没有特征的紫外吸收<sup>[21-31]</sup>。本文研究的这种方法高效液相色谱方法, 利用衍生化技术, 使醛定量形成一种有紫外吸收的化合物, 不仅可以被检测, 而且更稳定, 这种技术解决了同时测定甲醛, 乙醛和丙醛的含量的难题, 可以为装置调整生产参数提供更有参考价值的数据。

在环氧乙烷生产中需要知道氧气的准确浓度, 但是因为氩气和氧气的分子量十分接近, 所以一般色谱方法很难将其彻底分离。本方法采用低温冷阱技术, 实现了氩气和氧气的完全分离, 因此能准确测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的含量, 为生产装置提供这两种气体准确浓度, 从而指导工艺生产。

在目前的环氧乙烷生产工艺中, 当环氧乙烷被从循环气用水洗涤进水溶液时, 不可避免产生一些醇类物质(即单乙二醇, 二乙二醇和其它聚乙二醇), 通常需要调整工艺参数防止其积聚。本文研究一种利用气相色谱法测定水溶液中各种醇类物质的方法, 该方法不光可以测定环氧乙烷水溶液中的醇类物质, 也可以测定生产过程中其它水溶液中醇类物质的浓度。适用范围很宽, 在环氧乙烷和乙二醇联产的装置中, 只用建立一个方法, 就可以监测过程中多种水溶液, 甚至通过调整样品浓度的方法, 测定混醇和废醇中的各类醇的含量。节约的分析成本, 提高的分析效率, 可以更好的为生产装置服务。



## 第二章 气相色谱法测定环氧乙烷的含量

气相色谱法可测定工业生产中高浓度的环氧乙烷。相对于传统化学方法，样品前处理过程十分简单，分析时间短，针对环氧乙烷易挥发的特性，采用了内标技术，减少了样品挥发造成的分析误差，准确度高，重现性好，线性范围宽，完全可以满足环氧乙烷工业生产的需求。而本方法最大的优点是，减少了分析测试人员与环氧乙烷接触的时间，更加安全环保。

采用气相色谱测定环氧乙烷含量的方法中，对于低浓度样品，可直接测定。对于高浓度样品，可利用环氧乙烷极易溶于水的特性，用水稀释后测定。目前，国标规定工业环氧乙烷产品，通过减杂的方法计算纯度，故不需要用本方法测定环氧乙烷的含量。

### 2.1 材料和方法

#### 2.1.1 实验设备

Agilent 6890 气相色谱, OpenLAB 工作站; Mettler Toledo AX204 天平; Millipore Milli-Q 高纯水装置。

#### 2.1.2 实验试剂

环氧乙烷标样,  $\geq 99.9\%$  ( $m/m$ ); 异丙醇, 色谱纯; 实验用水为超纯水, 电阻率  $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ; 氮气,  $\geq 99.999\%$  ( $v/v$ ); 氢气,  $\geq 99.999\%$  ( $v/v$ )。

#### 2.1.3 标准溶液的配制

在 250 mL 带盖旋口瓶<sup>注1</sup>中, 称取 99.5 g 超纯水, 精确至 0.0001 g, 再称取环氧乙烷标样 0.5 g, <sup>注2</sup>加入上述超纯水中, 精确至 0.0001 g, 混匀, 即得 0.5% ( $m/m$ ) 环氧乙烷标准溶液。

**注 1:** 因环氧乙烷极易挥发, 且为有毒致癌物质, 故建议使用密封性好的容器配制环氧乙烷溶液。经过验证, 本方法使用 250 mL 的带盖旋口瓶即可保证配置的准确度, 又可以有效的防止环氧乙烷挥发, 保证分析操作的安全性, 推荐使用。

**注 2:** 环氧乙烷标样使用前应在冰水浴中冷却，以减少环氧乙烷的挥发，同时便于移取。在配制标准溶液时，应在通风良好的地方进行操作，采取必要的防护措施。配制好的标准溶液应尽快使用，不宜久放。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 99 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，再称取环氧乙烷标样 1 g，加入上述超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得 1 % (m/m) 环氧乙烷标准溶液。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 97.5 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，再称取环氧乙烷标样 2.5 g，加入上述超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得 2.5 % (m/m) 环氧乙烷标准溶液。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 95 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，再称取环氧乙烷标样 5 g，加入上述超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得 5 % (m/m) 环氧乙烷标准溶液。

表 2-1 环氧乙烷标准溶液的制备

Table 2-1 Preparation of Calibration Solutions

	EO标样的重量 /g	超纯水的重量/g	总重量/g	EO标准溶液的浓 度/% (m/m)
水平1	0.5398	99.1728	99.7126	0.5414
水平2	1.0412	98.1978	99.2390	1.0492
水平3	2.3115	97.8675	100.1790	2.3071
水平4	4.6922	90.9267	95.6189	4.9072

#### 2.1.4 内标溶液的配制

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 99 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，再称取异丙醇 1 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得。

此内标溶液需计算准确浓度，因该浓度需参与计算。

$$\text{IPA 溶液的浓度, \% (m/m)} = \frac{W_{\text{IPA}}}{W_{\text{水}} + W_{\text{IPA}}} \times 100$$



由于异丙醇易挥发，配好的异丙醇内标应保存在密封性良好的试剂瓶中，避光保存，使用期限最好不要超过一个月。

### 2.1.5 测试溶液的制备

称取 2 g 内标溶液至 20 mL 旋盖小瓶中，精确至 0.000 1 g，再加入 1 g 样品或 1 g 标准溶液，精确至 0.000 1 g，充分混合后，即得测试溶液。进气相色谱前，取该溶液适量至 2 mL 气相色谱小瓶中，压盖，即可。

### 2.1.6 色谱条件

色谱柱: DB-wax, 30 m×0.25 mm×1.0 μm; 载气: 氦气; 柱温: 35 °C, 保持 3 min, 以 35 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保持 5 min; 流速: 2mL/min; 气化室温度: 250 °C, 检测器温度: 250 °C。

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 色谱条件建立

考虑到环氧乙烷的沸点只有 10.7 °C，它和内标物异丙醇又都是极性化合物，所以选择 DB-Wax 毛细管柱来进行分离。由于被测组分的沸点都比较低，为了使环氧乙烷的保留时间不要太小，和异丙醇峰又能完全分离，程序升温的起始温度就要设定的比较低，但如果起始温度设定的过低又会受室温影响较大，有时很难达到，因此综合考虑选择了 35 °C 作为起始温度。样品中还可能含有少量沸点较高的醇类物质，所以程序升温的后段需要升高至 200 °C 使其流出。经过整流速和分流比，最终确定了上述色谱条件，取得了比较好的分离效果。色谱图见图 2-1。

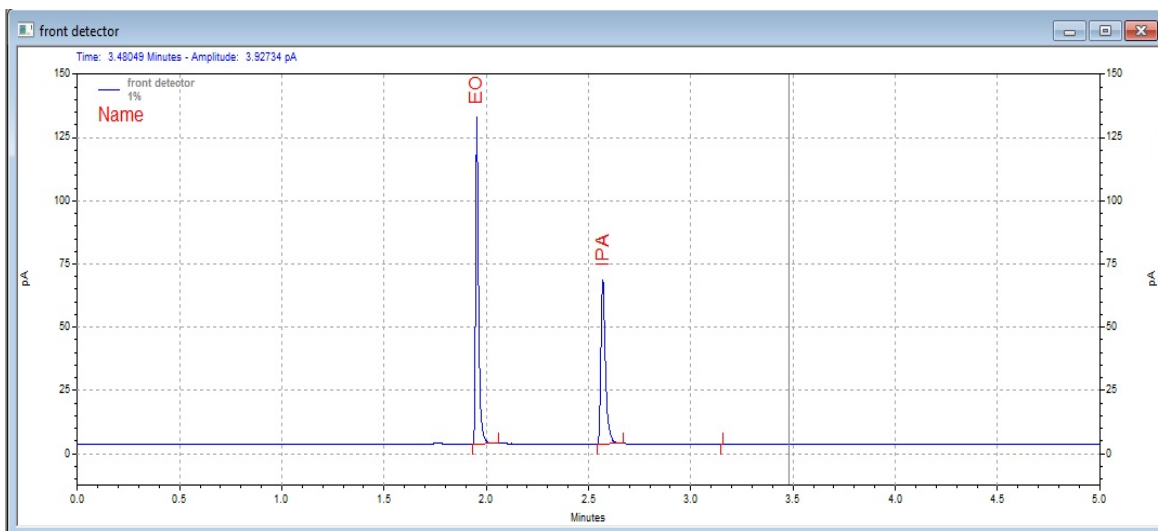


图 2-1 环氧乙烷含量测定的气相色谱图

Fig 2-1 Gas chromatogram of EO determination

### 2.2.2 线性范围和相关系数

将配制好的标准溶液制备成测试溶液，具体配制信息详见表 2-2，用上述色谱条件进行分析，结果见表 2-3。按照内标法的计算公式进行回归分析，得到线性回归方程，详见图 2-2。结果表明，目前实验条件下环氧乙烷含量在 0~5 % (m/m) 范围内线性关系良好，相关指数  $r^2$  大于 0.999。

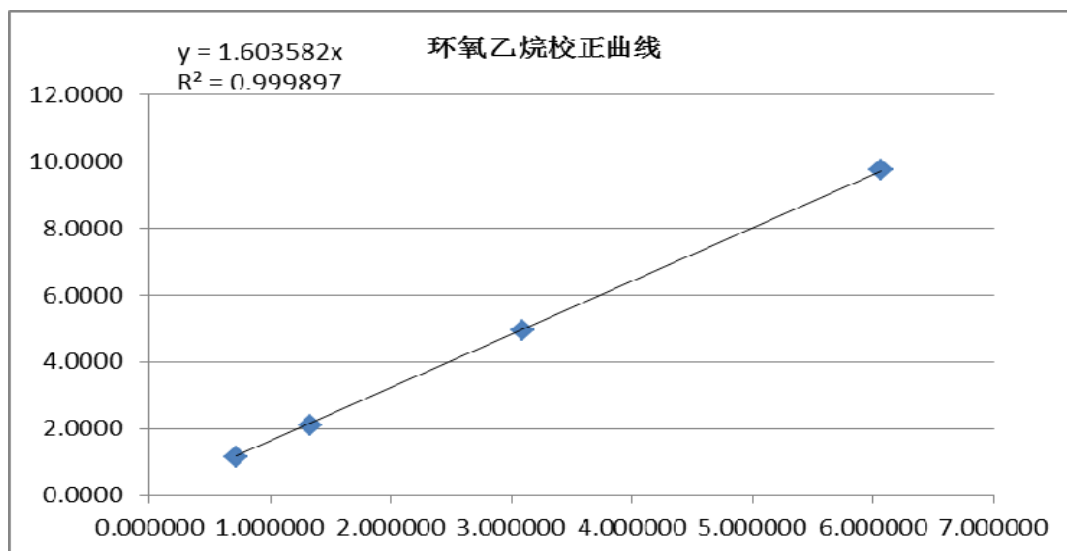


图 2-2 环氧乙烷含量测定的校正曲线

Fig 2-2 Calibration Curve of EO determination

表 2-2 环氧乙烷测试溶液的制备

Table 2-2 Preparation of Test Solutions

	标准溶液的重量 /g	EO标准溶液的浓 度/% (m/m)	内标的重量/g	内标溶液的浓度 /% (m/m)
水平1	2.1108	0.5414	1.0366	
水平2	2.1285	1.0492	1.1007	
水平3	2.1164	2.3074	1.0293	0.9643
水平4	2.1266	4.9072	1.1086	

表 2-3 环氧乙烷测试溶液的结果

Table 2-3 Result of EO Test Solutions

	EO的峰面 积	内标溶液的 峰面积	浓度比	峰面积比	平均峰面积 比	峰面积比的 RSD/%
水平1	526760	729473		0.722110		
	521533	713149	1.1431	0.731310	0.704962	0.76
	522700	724496		0.721467		
水平2	994340	743840		1.336766		
	975513	733303	2.1039	1.330300	1.334581	0.28
	991766	741964		1.336677		
水平3	2204054	710744		3.101052		
	2201054	711776	4.9197	3.092341	3.095083	0.17
	2173579	703001		3.091858		
水平4	4448140	731026		6.084790		
	4446623	734637	9.7614	6.052817	6.066991	0.27
	4381503	722619		6.063365		

### 2.2.3 回收率和精密度

配制环氧乙烷含量为 2 % (m/m) 和 1 % (m/m) 的标准溶液, 配制信息详见表 2-4, 重复进样 4 次, 计算回收率, 其中 1 % (m/m) 的标准溶液重复进样 8 次, 计算精密度。结果表明, 回收率均在 100 %左右, 相对标准偏差小于 2 %, 结果详见

表 2-5 和表 2-6，回收率和精密度的数据均满足要求。

表 2-4 环氧乙烷标准溶液的制备

Table 2-4 Preparation of Calibration Solutions

	高纯EO的重量/g	超纯水的重量/g	总重量/g	EO标准溶液的浓度/% (m/m)
X-标样 1	2.0560	95.3230	97.3790	2.1113
X-标样 2	1.1952	100.4224	101.6176	1.1762

表 2-5 环氧乙烷含量测定的回收率

Table 2-5 Recovery of EO determination

EO标准溶液的浓度/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	回收率/%
2.1113	2.1578	102.20
	2.1450	101.60
	2.1406	101.39
	2.1527	101.96
1.1762	1.1607	98.68
	1.1652	99.06
	1.1675	99.26
	1.1658	99.12

表 2-6 环氧乙烷含量测试的精密度

Table 2-6 RSD of EO Determination

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
测定结果 /m/m	1.1587	1.1607	1.1652	1.1569	1.1658	1.1546	1.1508	1.1511
RSD/%	0.50							

## 2.2.4 定量限

配制环氧乙烷含量为 0.01 % (m/m) 的标准溶液，配制信息详见表 2-7，重复进样 4 次，计算回收率和精密度，数据详见表 2-7。结果表明，回收率大于 90 %，相

对标准偏差小于 2%，定量限可达 0.01% (m/m)。

表 2-7 环氧乙烷定量限溶液的制备

Table 2-7 Preparation of LOQ Solutions

	X-标准2溶液的 重量/g	超纯水的重量/g	总重量/g	EO标准溶液的浓 度/% (m/m)
LOQ	0.9318	98.9389	99.8787	0.0111

表 2-8 环氧乙烷含量测定的最低定量限

Table 2-8 LOQ of EO determination

EO标准溶液的浓度/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	回收率/%	RSD/%
0.0111	0.0106	95.50	1.64
	0.0104	93.69	
	0.0102	91.89	
	0.0105	94.59	

### 2.2.5 讨论

在实验过程中发现异丙醇内标溶液随着存放时间的增长和使用次数的增加，浓度会逐渐变小，因此在每次校正时最好使用新鲜配制的异丙醇内标溶液。同时，通过稳定性试验发现，该异丙醇内标溶液的放置时间最好不要超过一个月，否则其浓度的变化有可能超过可接受的范围。

另外，在建立环氧乙烷含量的校正曲线时发现，随着环氧乙烷标样浓度的增加，由于环氧乙烷的易挥发特性，标样配制难度增大，标样浓度的准确性很难保证。因此，考虑到可操作性和生产的需要，选择建立了 0~5% (m/m) 的标准曲线。

### 2.3 小结

利用气相色谱法测定环氧乙烷含量的方法，经过验证，定量限可以达到 0.01% (m/m)，在 0~5% (m/m) 的范围内线性关系良好，能够覆盖生产所需的浓度范围，回收率在 95~105% 之间，相对标准偏差小于 2%，分析时间短，样品前处理过程简单，完全可以满足环氧乙烷工业生产的需求。



### 第三章 气相色谱法在环氧乙烷循环气测定中的应用

气相色谱法测定环氧乙烷循环气组成的方法，采用 5 阀 2 柱双检测器的特殊配置，实现了同时测定循环气中的氩气，氮气，二氧化碳，甲烷，乙烷，乙烯和环氧乙烷含量。方法简单快速，一次分析满足所有组分检测的需求，为满足环氧乙烷工业生产的过程质量控制提供了一种全新的解决方案。

#### 3.1 材料和方法

##### 3.1.1 实验设备

Agilent 6890 气相色谱，OpenLAB 工作站。

##### 3.1.2 实验试剂

标气，Air Product 公司生产，浓度和组成与被测循环气接近，详细信息见表 3-1；氦气， $\geq 99.999\%$  (v/v)；氢气， $\geq 99.999\%$  (v/v)。

表 3-1 测定环氧乙烷循环气的标气信息

Table 3-1 Standard gas information of cycle gas determination

组分名/% (m/m)	标称值/% (m/m)	扩展不确定度/% rel
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25.00	0.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.3000	2
EO	2.000	4
CH <sub>4</sub>	53.70	0.5
CO <sub>2</sub>	4.000	2
Ar	10.00	1
N <sub>2</sub>	5.00	2

##### 3.1.3 色谱条件

色谱柱 1: Haysep Q, 2 m×1/8" 80/100, 色谱柱 2: Molsieve 13X, 2m×1/8"; 载气: 氦气; 柱温: 80 °C, 保持 6.5 min, 以 35 °C/min 的速率升温至 140 °C, 保持 5.79 min, 再以 40 °C/min 的速率降温至 80 °C, 保持 11.5 min; FID 检测器温度: 180 °C,

TCD 检测器温度：150 °C；阀箱温度：80 °C。

## 3.2 结果与讨论

### 3.2.1 色谱条件的建立

为了实现一次分析得到循环气中所有组分的浓度，需要配置一台 5 阀双柱双检测器的色谱，具体配置详见图 3-1。其中，色谱柱 1 是 Haysep Q 柱，起预分离作用，色谱柱 2 是 13X 分子筛柱，阀 1、2、3 是进样阀，阀 4 是反吹阀。

气体样品通过进样阀导入色谱仪，样品气随着载气先进入色谱柱 1，在色谱柱 1 上初步分离。因为二氧化碳在 13X 分子筛柱上会永久保留，所以在二氧化碳进入色谱柱 2 之前需要将色谱柱 2 旁路。因此，当二氧化碳从色谱柱 1 流出，但还没有进入色谱柱 2 时，阀 5 ON，将氩气，氮气和甲烷锁在色谱柱 2 中，让二氧化碳，乙烷，乙烯和环氧乙烷先出峰，最后阀 5 OFF，再将氩气，氮气和甲烷释放出来。此后，反吹色谱柱 1，将不需要的重组分反吹出去，从而保护色谱柱，缩短分析时间。

色谱条件建立的难点在于确定阀 5 的切阀时间。可先将色谱柱 2 旁路，初步确定二氧化碳的出峰时间，然后以此时间为基础，调整阀 5 的切阀时间。

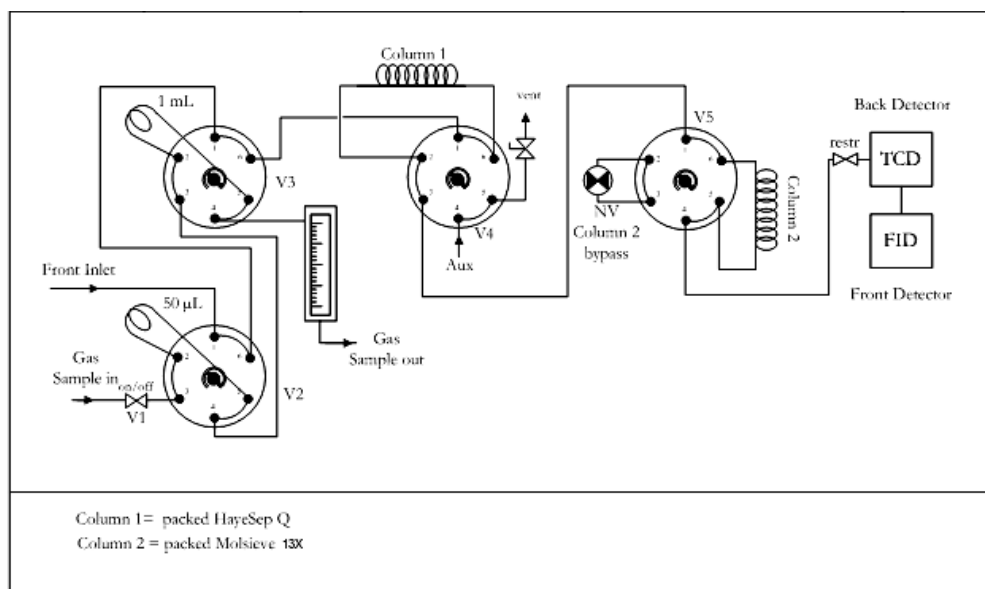


图 3-1 测定环氧乙烷循环气的气相色谱仪配置

Fig 3-1 Gas chromatography config of cycle gas determination



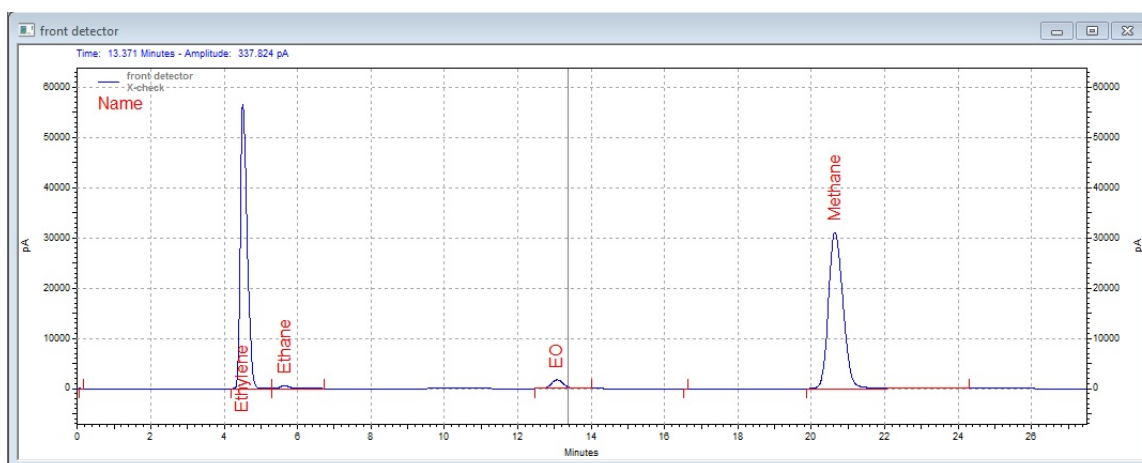


图 3-2 测定环氧乙烷循环气 FID 检测器的色谱图

Fig 3-2 FID Gas chromatogram of cycle gas detemination

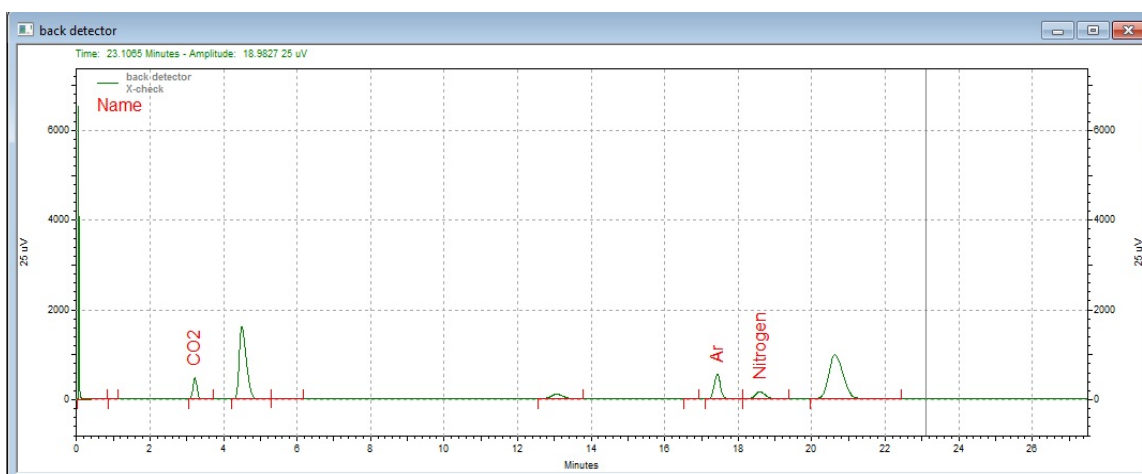


图 3-3 测定环氧乙烷循环气 TCD 检测器的色谱图

Fig 3-3 TCD Gas chromatogram of cycle gas detemination

### 3.2.2 回收率和精密度

选择与校正标气不同批次的另一瓶标气进行回收率实验，结果详见表 3-2，回收率在 100 %左右。随机选取一个实际样品重复进样 3 次<sup>注 3</sup>，计算相对标准偏差，结果表明 RSD 均小于 2 %。

**注 3:** 由于普通采样钢瓶和进样管线对环氧乙烷有一定的吸附性，因此需要使用经过特殊处理过的脱活钢瓶和管线。

表 3-2 环氧乙烷循环气测定的回收率

Table 3-2 Recovery of cycle gas detemination

组分名/% (m/m)	标称值/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	回收率/%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24.91	24.94	100.10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.304	0.302	99.47
EO	2.043	1.999	97.85
CH <sub>4</sub>	53.81	53.79	99.95
CO <sub>2</sub>	3.987	3.935	98.696
Ar	9.96	9.99	100.32
N <sub>2</sub>	4.98	4.95	99.30

表 3-3 环氧乙烷循环气测定的精密度

Table 3-3 RSD of cycle gas detemination

组分名/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	平均值/% (m/m)	RSD/%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24.825	24.853	0.21
	24.820		
	24.914		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.310	0.311	0.49
	0.311		
	0.313		
EO	1.289	1.291	0.22
	1.289		
	1.294		
CH <sub>4</sub>	53.884	53.904	0.06
	53.887		
	53.942		
CO	3.893	3.908	0.77
	3.889		
	3.943		
Ar	10.119	10.118	0.17
	10.134		
	10.100		
N <sub>2</sub>	5.126	5.111	0.34
	5.115		
	5.092		

### 3.2.3 讨论

该气相色谱配置时，考虑到生产过程中，既可能有大含量的样品，也可能有小含量的样品，所以配置了 1 mL 和 50  $\mu$ L 两个定量环，使用时可根据实际的需要来调整进样量。另外，考虑到环氧乙烷的反应活性，整个进样系统全部由脱活管线组成，减少了环氧乙烷的吸附，保证了进样的重复性。

在目前的色谱条件下，样品中的氧气和氩气是无法完全分离的，它们以合峰的形式一起流出，如果需要精确测定氧气和氩气的含量，可以参考本论文第五章介绍的方法。

## 3.3 小结

利用气相色谱法测定环氧乙烷循环气的方法解决了不能同时分析循环气中烃类组分和不凝气组分的难题，缩短了分析时间，提高了分析的效率，因而能更快速的为生产提供有价值的分析数据。经过验证，在生产所需的浓度范围，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，能够满足过程质量控制的需求。



## 第四章 高效液相色谱法测定环氧乙烷中的醛含量

高效液相色谱法测定环氧乙烷中的醛采用衍生化法，可测定环氧乙烷产品及其水溶液中甲醛，乙醛和丙醛的含量，和传统的滴定方法或气相色谱法相比，能够提供更全面的信息，因而可以为工艺调整参数提供更有价值的指导数据。

### 4.1 材料和方法

#### 4.1.1 实验设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪，OpenLAB 工作站；Mettler Toledo AX204 天平；Millipore Milli-Q 高纯水装置。

#### 4.1.2 实验试剂

乙腈，HPLC 级；异丙醇，HPLC 级；磷酸二氢铵，分析纯；4-硝基苄基羟胺盐酸盐（PNBA），分析纯；甲醛标样，36~40 %；乙醛标样，≥99 % (*m/m*)；丙醛标样，≥95 % (*m/m*)；实验用水为超纯水，电阻率≥18.0 MΩ·cm。

#### 4.1.3 衍生试剂的制备

称取 4.6 g 磷酸二氢铵，溶解在 100mL 超纯水中。加 0.5g PNBA 在上述磷酸二氢铵水溶液中，混匀。加 100 mL 异丙醇，混匀后经 0.2 μm 滤膜过滤，倒入棕色试剂瓶中，室温保存。

#### 4.1.4 流动相 A（磷酸二氢铵水溶液）的制备

称取 1 g 的磷酸二氢铵，溶解在 1 L 超纯水中，混匀，即得。该溶液使用前应经 0.2 μm 滤膜过滤，如果需要保存，应放在冰箱中冷藏，防止长菌。

#### 4.1.5 标准溶液的制备

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 98.8 g 超纯水，精确至 0.0001 g，准确称取甲醛标样 0.4 g，乙醛标样 0.4 g 和丙醛标样 0.4 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.0001 g，混匀，配制成甲醛约 1000 mg/L，乙醛约 4000 mg/L，丙醛约 4000 mg/L 的储备液。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 49.9 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，取储备液 0.1 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 49.75 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，取储备液 0.25 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 49.5 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，取储备液 0.5 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得。

在 250 mL 带盖旋口瓶中，称取 49.0 g 超纯水，精确至 0.000 1 g，取储备液 1.0 g，加入事先称好的超纯水中，精确至 0.000 1 g，混匀，即得。

配制好标准溶液应尽快使用，如果不能立即使用，须保存在冰箱中，但仍然不能久放，放置时间对标样中丙醛的含量影响较大。

表 4-1 环氧乙烷醛含量测定储备溶液的制备

Table 4-1 Preparation of Calibration Stock Solutions

组分名	纯物质重量/g	超纯水重量/g	总重量/g	储备液浓度/mg/kg	标样浓度/(m/m)
甲醛	0.4000			1477.75	36.9
乙醛	0.4400	98.5751	99.8814	4383.20	99.5
丙醛	0.4663			4491.13	96.2

表 4-2 环氧乙烷醛含量测定标准溶液的制备

Table 4-2 Preparation of Calibration Solutions

储备液的重量/g	超纯水重量/g	总重量/g
0.1117	50.6692	50.7809
0.2504	50.9351	51.1855
0.4329	50.9990	51.4319
0.9801	50.9239	51.9040

表 4-3 环氧乙烷醛含量测定标准溶液的浓度

Table 4-3 Concentration of Calibration Solutions

	甲醛含量/mg/kg	乙醛含量/mg/kg	丙醛含量/mg/kg
水平1	3.25	9.64	9.88
水平2	7.23	21.44	21.97
水平3	12.44	36.89	37.80
水平4	27.90	82.77	84.81

#### 4.1.6 色谱条件

色谱柱: Symmetry C<sub>18</sub>, 150 mm × 4.6 mm × 5 μm; 流动相 A: 磷酸二氢铵水溶液, 流动相 B: 乙腈; 柱温: 30 °C; 进样量: 10 μL; 检测波长: 280 nm; 色谱图见图 4-1。

表 4-4 环氧乙烷醛含量测定的梯度洗脱程序

Table 4-4 Gradient elution program of aldehyde determination

时间/min	流速/mL/min	% A	% B
	1.20	70.0	30.0
20.00	1.20	25.0	75.0
22.00	1.20	70.0	30.0
25.00	1.20	70.0	30.0

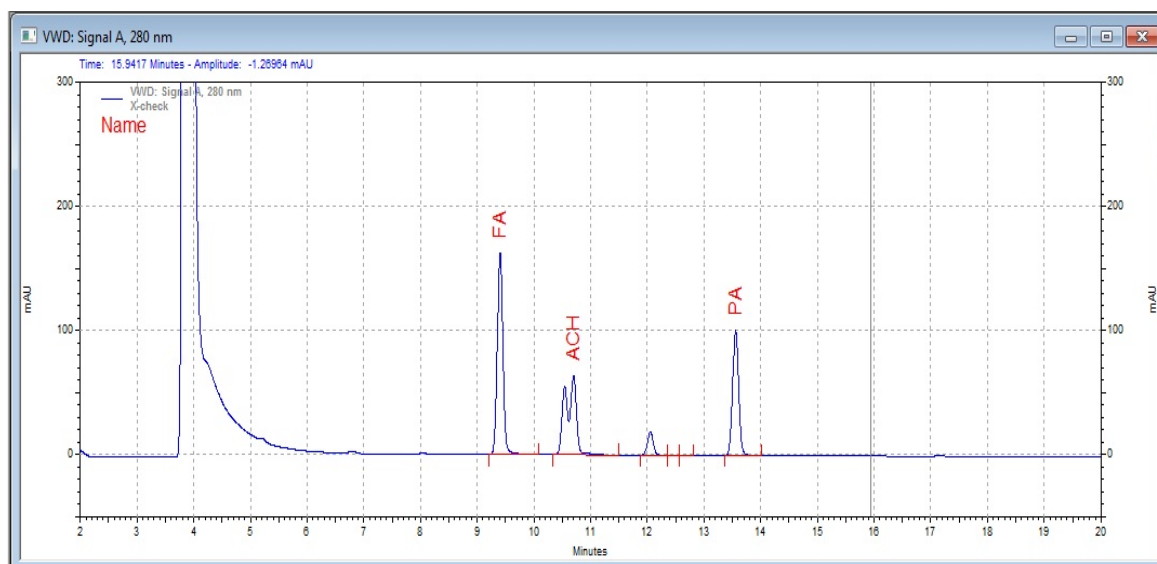


图 4-1 环氧乙烷醛含量测定的色谱图

Fig 4-1 Liquid chromatogram of aldehyde determination

#### 4.1.7 空白测试溶液的制备

因 PNBA 溶液中也含有少量的甲醛，乙醛和丙醛，所以需要衍生后，进样，作为空白，扣减掉样品测试溶液中 PNBA 引入的醛。

移取 PNBA 溶液 5 mL，至 20 mL 旋盖小瓶中。在摇床上振摇 30 min 后，取上清液适量，装入液相色谱小瓶中，即可。

由于 PNBA 溶液不同批次中的含醛量不同，因此，新到货的 PNBA 试剂都需要事先配置成 PNBA 溶液，衍生化后，考察它的适用性。如果含醛太高，则会影响低浓度醛含量的测定，因而不能使用。

#### 4.1.8 样品测试溶液的制备

移取 PNBA 溶液 5 mL，至 20 mL 旋盖小瓶中，加入 1 mL 环氧乙烷样品<sup>注4</sup>，混匀。在摇床上振摇 30 min 后，取上清液适量，装入液相色谱小瓶中，即可。

衍生后的样品溶液最好在 2 h 内进行分析，否则测试结果将存在偏差。

**注 4:** 环氧乙烷样品使用前应在冰水浴中冷却，以减少环氧乙烷的挥发，同时便于移取。在移取环氧乙烷时，应在通风良好的地方进行操作，采取必要的防护措施。1 ml 环氧乙烷样品的重量等于它在 0 °C 时的密度，环氧乙烷在不同温度下的密度详见附录二。

#### 4.1.9 标准曲线的建立方法

移取 PNBA 溶液 5 mL，至 20 mL 旋盖小瓶中，加入 1 mL 标准溶液，混匀。在摇床上振摇 30 min 后，取上清液适量，装入液相色谱小瓶中，采用上述的色谱条件进样分析。各级标准溶液的浓度均需扣除空白进行校正，再用峰面积和校正后的浓度进行线性回归。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 线性范围及相关系数

按上述方法建立了甲醛，乙醛和丙醛的标准曲线回归方程，具体数据详见表 4-5、4-6、4-7，甲醛的线性范围为 0~30 mg/kg，乙醛的线性范围为 0~80 mg/kg，丙醛



的线性范围为 0~80 mg/kg，相关指数  $r^2$  均大于 0.999，校正曲线详见图 4-2、4-3、4-4。

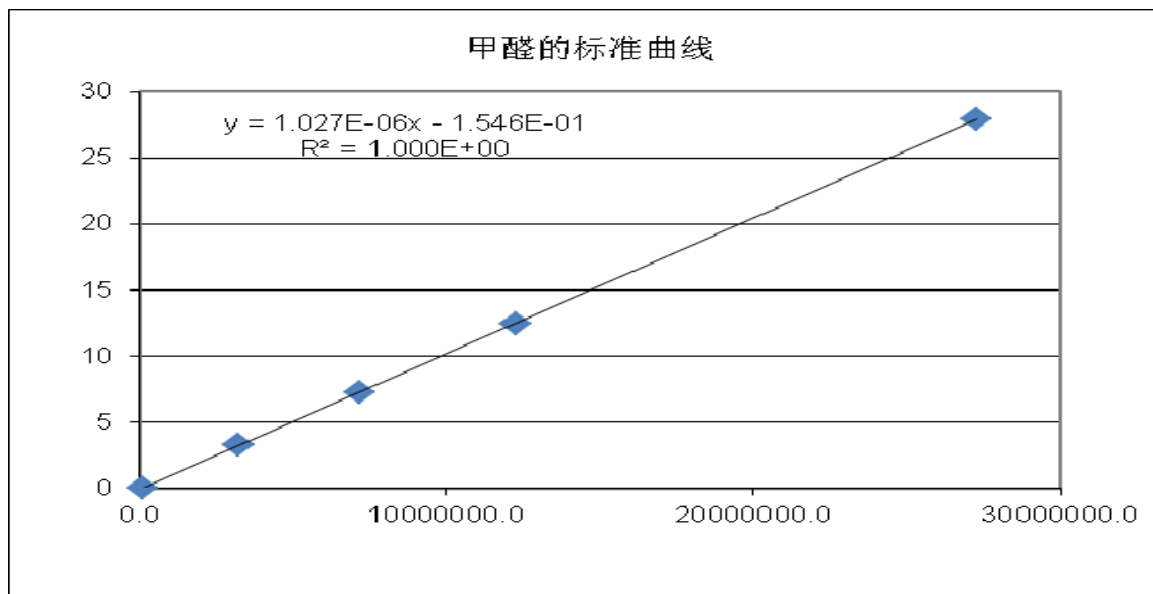


图 4-2 环氧乙烷醛含量测定甲醛的校正曲线

Fig 4-2 FA calibration curve of aldehyde determination

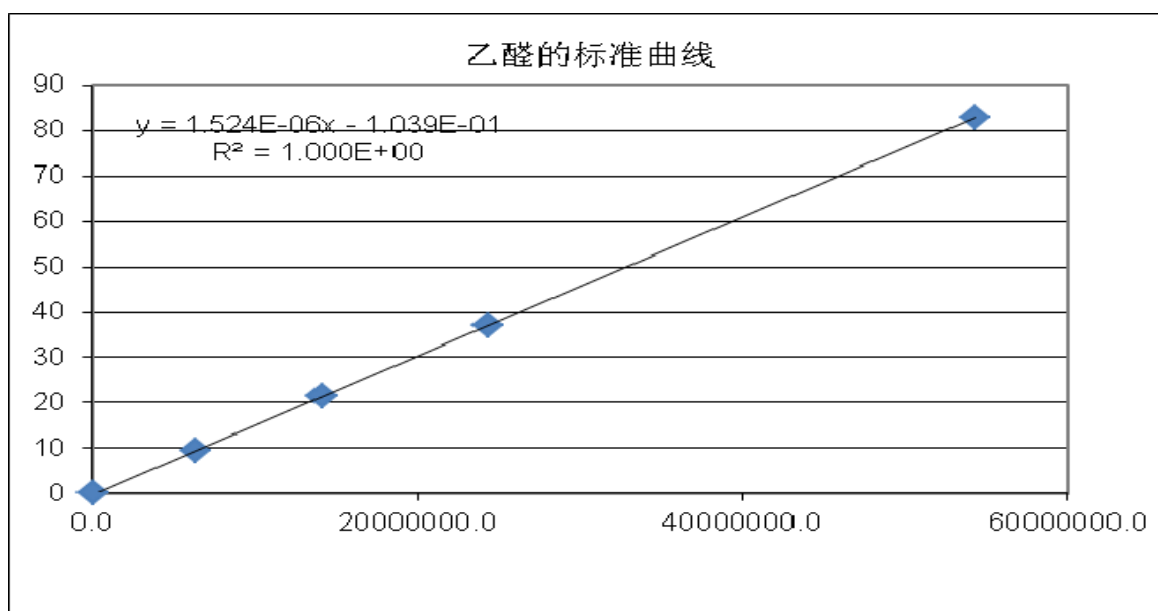


图 4-3 环氧乙烷醛含量测定乙醛的校正曲线

Fig 4-3 ACH calibration curve of aldehyde determination

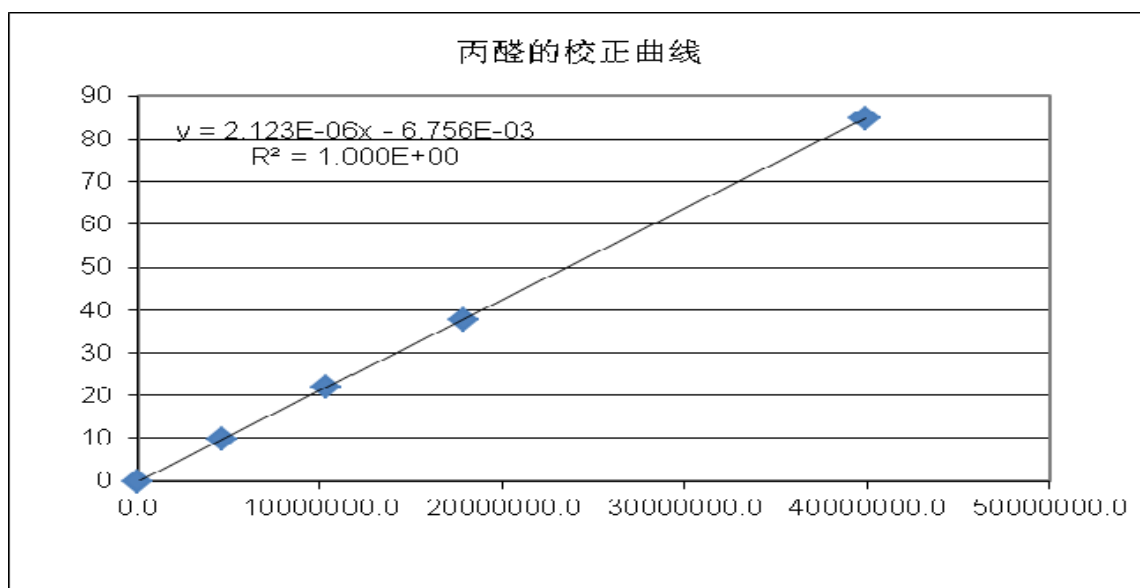


图 4-4 环氧乙烷醛含量测定丙醛的校正曲线

Fig 4-4 PA calibration curve of aldehyde determination

表 4-5 环氧乙烷醛含量测定甲醛的校正数据

Table 4-5 FA calibration data of aldehyde determination

甲醛含量/mg/kg	甲醛峰面积	甲醛平均峰面积
0	137238	136928.0
	138366	
	135180	
3.25	3252415	3284133.7
	3295576	
	3304410	
7.23	7186580	7224128.7
	7250583	
	7235223	
12.44	12234461	12299644.3
	12363465	
	12301007	
27.90	27263534	27310552.0
	27336504	
	27331618	

表 4-6 环氧乙烷醛含量测定乙醛的校正数据

Table 4-6 ACH calibration data of aldehyde determination

乙醛含量/mg/kg	乙醛峰面积	乙醛平均峰面积
0	38022	42549.0
	43827	
	45798	
9.64	6286182	6342486.3
	6362071	
	6379206	
21.44	14079287	14183417.3
	14229617	
	14241348	
36.89	24218908	24347775.0
	24422978	
	24401439	
82.77	54200714	54342973.3
	54394624	
	54433582	

表 4-7 环氧乙烷醛含量测定丙醛的校正数据

Table 4-7 PA calibration data of aldehyde determination

丙醛含量/mg/kg	丙醛峰面积	丙醛平均峰面积
0	6836	6778.7
	6106	
	7394	
9.88	4591410	4621071.3
	4644198	
	4647942	
21.97	10274012	10342937.0
	10388891	
	10386244	
37.80	17805651	17870587.3
	17917316	
	17909131	
84.81	39883631	39927288.7
	39936425	
	39982146	

#### 4.2.2 回收率和精密度

配制两个不同浓度的标准溶液，经过衍生后进样，回收率均为 100 %左右，详见表 4-8。其中一个浓度的标准溶液重复进样 8 次，计算精密度，结果表明 RSD 均小于 2 %，详见表 4-9。

表 4-8 环氧乙烷醛含量测定的回收率

Table 4-8 Recovery of aldehyde determination

组分名	标称值/mg/kg	测试结果/mg/kg	回收率/%
甲醛	5.63	5.65	100.48
	23.74	23.58	99.31
乙醛	18.69	19.01	101.71
	36.24	35.63	98.31
丙醛	19.22	19.15	99.66
	84.10	84.41	100.37

表 4-9 环氧乙烷醛含量测定的精密度

Table 4-9 RSD of aldehyde determination

组分名	测试结果/mg/kg		RSD/%
甲醛	13.20	13.19	0.13
	13.15	13.16	
	13.18	13.16	
	13.19	13.18	
乙醛	38.57	38.59	0.12
	38.52	38.49	
	38.54	38.50	
	38.60	38.61	
丙醛	39.88	39.91	0.09
	39.84	39.84	
	39.86	39.80	
	39.90	39.88	

### 4.2.3 定量限

配制甲醛含量为 0.1 mg/kg，乙醛含量为 0.5 mg/kg，丙醛含量为 0.5 mg/kg 的标准溶液，计算回收率，数据详见表 4-10。结果表明，回收率在 100%左右，方法的定量限甲醛可达到 0.1 mg/kg，乙醛可达到 0.5 mg/kg，丙醛可达到 0.5 mg/kg。

表 4-10 环氧乙烷醛含量测定的定量限

Table 4-10 LQD of aldehyde determination

组分名	标称值/mg/kg	测试结果/mg/kg	回收率/%
甲醛	0.17	0.17	100.00
乙醛	0.55	0.55	100.00
丙醛	0.56	0.59	105.36

#### 4.2.4 讨论

在配制 PNBA 衍生试剂时发现,哪怕是同一个厂家不同批次的 PNBA 试剂中醛的含量也存在差异,因此每次分析环氧乙烷中的醛时,最好同行空白。另外,在做校正曲线时,最好选取醛含量小的 PNBA 试剂配制衍生溶液,这样能保证低浓度醛标样的准确性。

通过稳定性试验发现,衍生反应 2 h 后,就会有副反应发生,对测量准确性产生影响,因此最好在衍生后 2 h 内完成分析测试。

#### 4.3 小结

利用高效液相色谱法测定环氧乙烷醛含量的方法,经过验证,甲醛的线性范围为 0~30 mg/kg,定量限可达到 0.1 mg/kg,乙醛的线性范围为 0~80 mg/kg,定量限可达到 0.5 mg/kg,丙醛的线性范围为 0~80 mg/kg,定量限可达到 0.5 mg/kg。在线性范围内,回收率均在 95~105 %之间,相对标准偏差小于 2 %。本方法相对于国标的滴定方法,样品前处理过程简单,分析结果准确可靠,能为生产装置提供更全面的分析数据。

## 第五章 气相色谱法测定环氧乙烷循环气中的氩气和氧气

在环氧乙烷生产中需要知道氧气的准确浓度，但是因为氩气和氧气的分子量十分接近，所以一般色谱方法很难将其彻底分离。本方法采用低温冷阱技术，实现了氩气和氧气的完全分离，因此能准确测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的含量，为生产装置提供这两种气体准确浓度，从而指导工艺生产。

### 5.1 材料和方法

#### 5.1.1 实验设备

Agilent 6890 气相色谱，OpenLAB 工作站。

#### 5.1.2 实验试剂

标气，Air Product 公司生产，详细信息见表 5-1；氩气， $\geq 99.999\%$  (v/v)；氮气， $\geq 99.999\%$  (v/v)；干冰。

表 5-1 测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的标气信息

Table 5-1 Standard Gas information of Ar and O<sub>2</sub> determination

组分名/% (m/m)	标称值/% (m/m)	扩展不确定度/% rel
O <sub>2</sub>	5.000	0.5
Ar	5.000	1
N <sub>2</sub>	8.000	0.5

#### 5.1.3 色谱条件

色谱柱 1: GS-Q, 30 m×0.53 mm, 色谱柱 2: HP-Plot 5A, 30 m×0.53 mm; 载气: 氩气; 柱温: -40 °C, 保持 7min, 以 30 °C/min 的速率升温至 30°C, 保持 5min; TCD 检测器温度: 200 °C。

## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 色谱条件的建立

因为氩气和氧气的分子量很接近，通常无法完全分离。但是在环氧乙烷的生产工艺中，需要知道氧气的准确浓度，就需要将氩气和氧气完全分离，以得到氧气的准确浓度。本方法采用低温冷阱技术，通过向柱箱中加入干冰，以获得低的起始柱温来分离氩气和氧气，避免氧氩合峰的出现。实验证明，分离效果很好，色谱见图 5-2。具体是色谱配置见图 5-1。其中 10 通阀起到进样和反吹两种作用。首先，样品气由载气带入色谱柱 1，在色谱柱 1 中初步分离后，进入色谱柱 2 进一步分离，然后将不需要的重组分反吹出去，节省分析时间，保护色谱柱。

样品中的微量水分会造成氩气和氧气的分离度下降，可在每次分析完后升高柱温至 150℃，保持 30min，即可恢复。

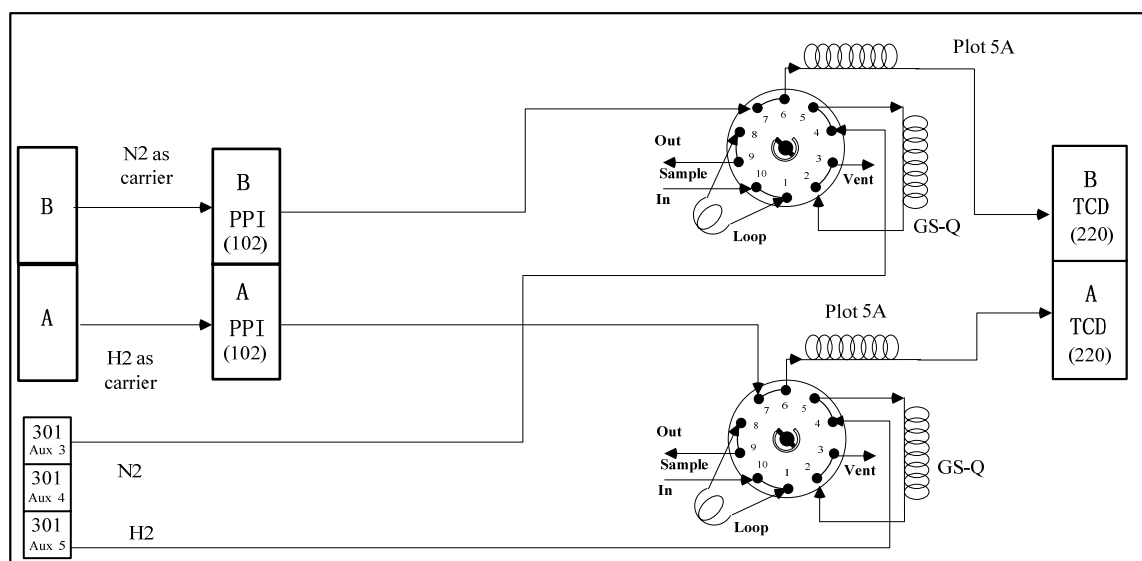


图 5-1 测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的气相色谱仪配置

Fig 5-1 Gas chromatography config of Ar and O<sub>2</sub> detemination



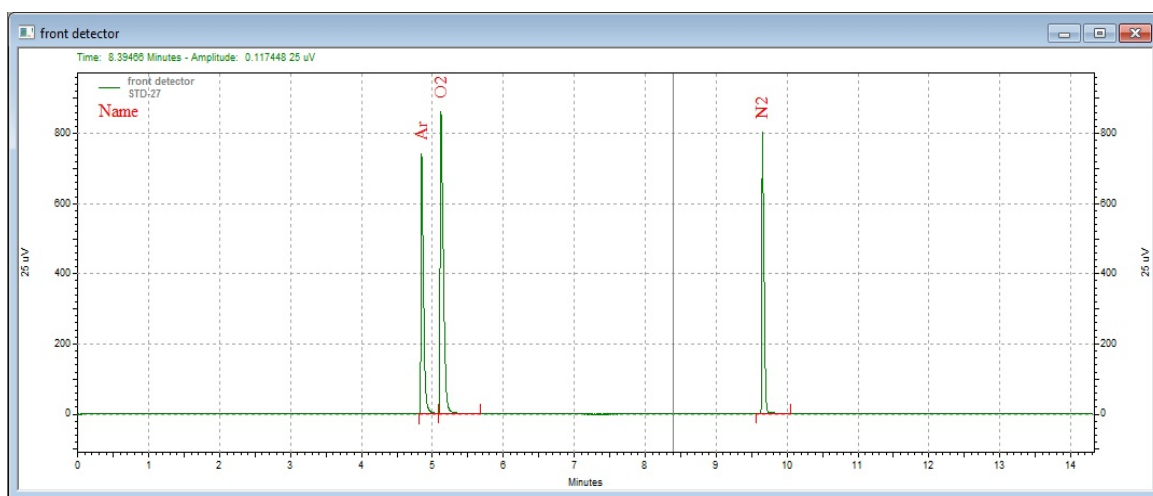


图 5-2 测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的色谱图

Fig 5-2 Gas chromatogram of Ar and O<sub>2</sub> detemination

### 5.2.2 回收率和精密度

选择与校正标气不同批次的另一瓶标气进行回收率实验，结果详见表 5-2，回收率在 100 %左右。随机选取一个实际样品重复进样 6 次，计算相对标准偏差，结果表明 RSD 均小于 2 %。

表 5-2 环氧乙烷循环气中氩气和氧气测定的回收率

Table 5-2 Recovery of Ar and O<sub>2</sub>detemination

组分名/% (m/m)	标称值/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	回收率/%
O <sub>2</sub>	7.942	8.01	100.86
Ar	4.982	4.99	100.16
N <sub>2</sub>	4.944	4.96	100.32

表 5-3 测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的精密度

Table 5-3 RSD of Ar and O<sub>2</sub> determination

组分名/% (m/m)	测试结果/% (m/m)	平均值/% (m/m)	RSD/%
O <sub>2</sub>	7.96	7.94	0.39
	7.95		
	7.99		
	7.91		
	7.91		
	7.93		
Ar	4.96	4.95	0.21
	4.94		
	4.95		
	4.95		
	4.95		
	4.97		
N <sub>2</sub>	5.05	5.07	1.05
	5.10		
	5.17		
	5.03		
	5.04		
	5.05		

### 5.2.3 讨论

该仪器还配置了用氮气做载气，TCD 检测器的通道，可以用来分析样品气中的氢气含量。

实验中发现，隔天分析，氧气和氩气的分离度会下降，考虑可能是柱温较低，色谱柱吸潮造成的，适当升高柱温老化色谱柱即可解决这个问题。实际生产中建议每次分析完样品后，将柱温保持在 150 °C。

### 5.3 小结

本方法采用低温冷阱以低的起始柱温实现了氩气和氧气的完全分离，从而可以

为生产装置提供更为准确的氧气和氩气结果。经过实验证明，分离效果很好，方法的回收率在 100%左右，相对标准偏差小于 2%，完全可以满足生产的要求。



## 第六章 气相色谱法测定环氧乙烷水溶液中的醇含量

根据环氧乙烷的生产工艺，当环氧乙烷被从循环气用水洗涤进水溶液时，不可避免产生一些醇类物质（即单乙二醇，二乙二醇和其它聚乙二醇）。建立了气相色谱方法，利用内标法定量，可方便准确的测定环氧乙烷水溶液中的醇类物质，监测系统中醇类物质的含量，防止它们积聚。

### 6.1 材料和方法

#### 6.1.1 实验设备

Agilent 6890 气相色谱, OpenLAB 工作站; Mettler Toledo AX204 天平; Millipore Milli-Q 高纯水装置。

#### 6.1.2 实验试剂

丙酮，色谱纯；单乙二醇标样， $\geq 99.5\%(m/m)$ ；二乙二醇标样， $\geq 99.5\%(m/m)$ ；三乙二醇标样， $\geq 99.5\%(m/m)$ ；四乙二醇标样， $\geq 99.0\%(m/m)$ ；1, 4-丁二醇， $\geq 97\%(m/m)$ ；实验用水为超纯水，电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ；氮气， $\geq 99.999\% (v/v)$ ；氢气， $\geq 99.999\% (v/v)$ 。

#### 6.1.3 标准溶液的制备

称取单乙二醇标样，二乙二醇标样，三乙二醇标样，四乙二醇标样各 0.1g，精确至 0.0001 g，至 250mL 带盖旋口瓶，加水至 100g，精确至 0.0001 g，混匀，即得 0.1% (m/m) 的标准溶液。

称取单乙二醇标样，二乙二醇标样，三乙二醇标样，四乙二醇标样各 1g，精确至 0.0001 g，至 250mL 带盖旋口瓶，加水至 100g，精确至 0.0001 g，混匀，即得 1% (m/m) 的标准溶液。

称取单乙二醇标样，二乙二醇标样，三乙二醇标样，四乙二醇标样各 5g，精确至 0.0001 g，至 250mL 带盖旋口瓶，加水至 80g，精确至 0.0001 g，混匀，即得 5% (m/m) 的标准溶液。

称取单乙二醇标样，二乙二醇标样，三乙二醇标样，四乙二醇标样各 5 g，精确至 0.000 1 g，至 250 mL 带盖旋口瓶，加水至 30 g，精确至 0.000 1 g，混匀，即得 10% (m/m) 的标准溶液。

称取单乙二醇标样，二乙二醇标样，三乙二醇标样，四乙二醇标样各 5g，精确至 0.000 1 g，至 250 mL 带盖旋口瓶，加水至 5 g，精确至 0.000 1 g，混匀，即得 20% (m/m) 的标准溶液。

表 6-1 环氧乙烷水溶液醇含量测定标准溶液的制备

Table 6-1 Preparation of Calibration Solutions

	组分名	纯物质重量/g	超纯水重量/g	总重量/g
水平1	MEG	0.0889	98.7901	99.1573
	DEG	0.0955		
	TEG	0.0906		
	TTEG	0.0922		
水平2	MEG	0.9917	95.8818	99.8464
	DEG	0.9685		
	TEG	0.9955		
	TTEG	1.0089		
水平3	MEG	5.0320	80.0326	100.0254
	DEG	4.9774		
	TEG	4.9992		
	MEG	4.9842		
水平4	MEG	5.0083	30.2098	50.2556
	DEG	4.9981		
	TEG	5.0022		
	TTEG	5.0372		
水平5	MEG	5.0012	5.4752	25.5000
	DEG	4.9910		
	TEG	5.0181		
	TTEG	5.0145		

表 6-2 环氧乙烷水溶液醇含量测定标准溶液的浓度

Table 6-2 Concentration of Calibration Solutions

	组分名	标准溶液的浓度, %(m/m)
水平1	MEG	0.09
	DEG	0.10
	TEG	0.09
	TTEG	0.09
水平2	MEG	0.99
	DEG	0.97
	TEG	0.99
	TTEG	1.01
水平3	MEG	5.03
	DEG	4.98
	TEG	4.97
	MEG	4.98
水平4	MEG	9.97
	DEG	9.95
	TEG	9.90
	TTEG	10.02
水平5	MEG	19.61
	DEG	19.57
	TEG	19.57
	TTEG	19.66

#### 6.1.4 测试溶液的制备

称取标准溶液或者样品溶液约 1 g，精确至 0.000 1 g，加入 250 mL 的玻璃带盖瓶中。称取 1,4-丁二醇内标溶液 0.1 g，加入上述玻璃瓶中，精确至 0.000 1 g。加入 40 mL 丙酮，加盖混匀，静置片刻，即得。如果有浑浊，可取 0.45 μm 的一次性针头过滤器，过滤后，再进样。

### 6.1.5 色谱条件

色谱柱：DB-Wax，30 m×0.53 mm×1.0 μm；载气：氦气；柱温：70 °C，保持 0.5 min，以 20°C/min 的速率升温至 230 °C，保持 10 min；气化室温度：250 °C；分流比：15: 1；FID 检测器温度：250 °C；进样体积：1.0 μL。

## 6.2 结果与讨论

### 6.2.1 色谱条件的建立

因为被测物皆为醇类物质，所以选择了强极性的聚乙二醇柱 DB-Wax 柱，进行分离。通过调整程序升温速率，使得溶解峰和各个被测组分之间得到了良好的分离。为了防止高沸点组分的残留，程序升温后段抬高柱温保持一段时间，使重组分尽量流出色谱柱。图 6-1 是该方法典型的色谱图。

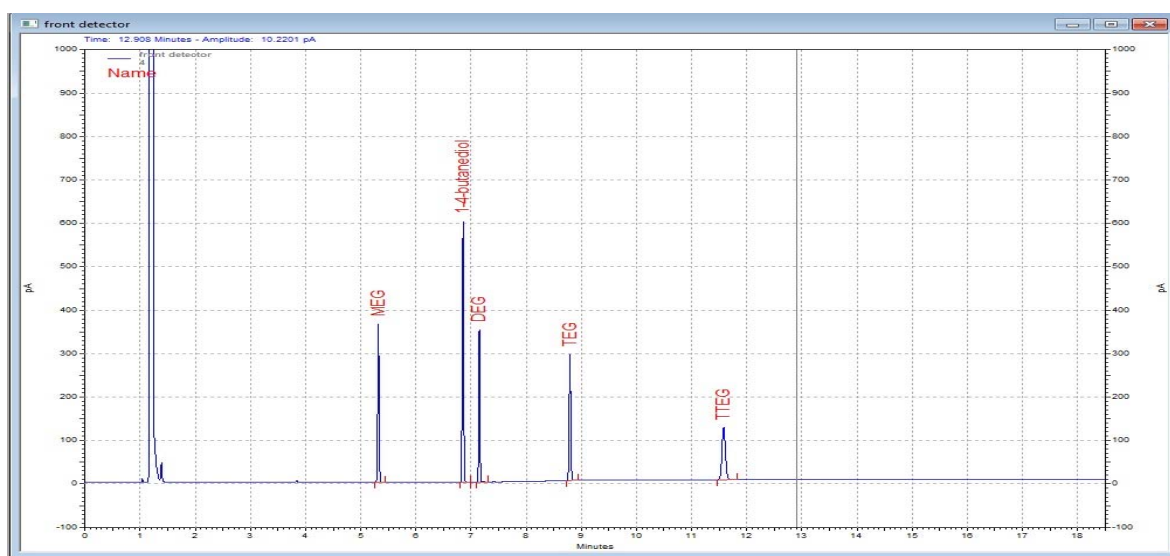


图 6-1 测定环氧乙烷水溶液中醇含量的色谱图

Fig 6-1 Gas chromatogram of glycols determination

### 6.2.2 线性范围及相关系数

按 6.1.4 将各个浓度的标准溶液制备成测试溶液，取 2mL 至气相色谱小瓶中，重复进样四次，记录每次进样的色谱图。通过每个浓度内标物的峰面积和各个被测组分的峰面积计算出各个被测组分标准曲线回归方程，具体数据详见表 6-3~6-7。单乙二醇，二乙二醇，三乙二醇和四乙二醇的线性范围均为 0~20 % (m/m)，相关指



数  $r^2$  均大于 0.999，校正曲线详见图 6-3，6-4，6-5，6-6。

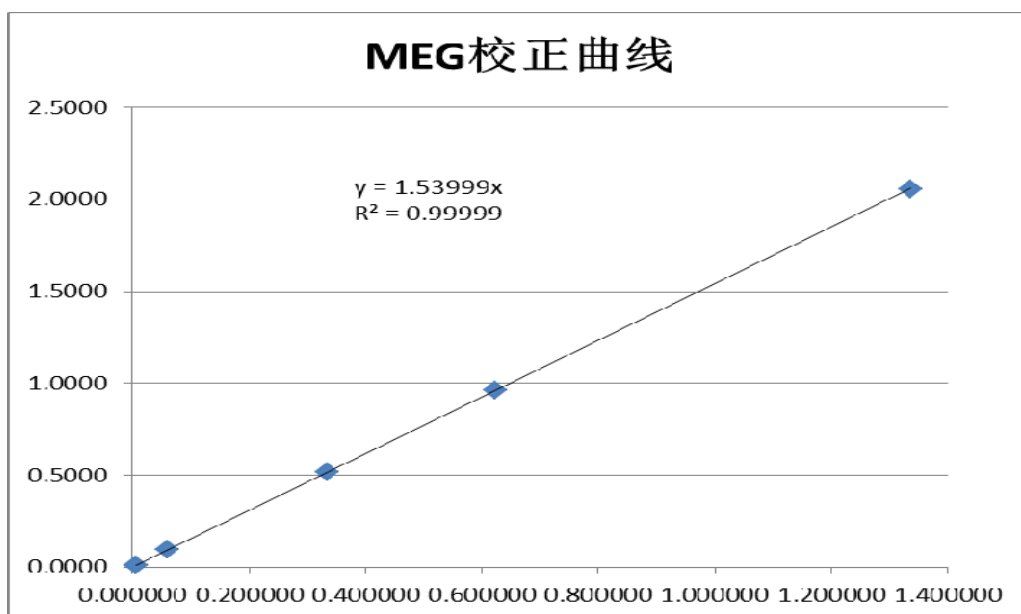


图 6-2 环氧乙烷水溶液醇含量 MEG 的校正曲线

Fig 6-2 Calibration curve of MEG determination

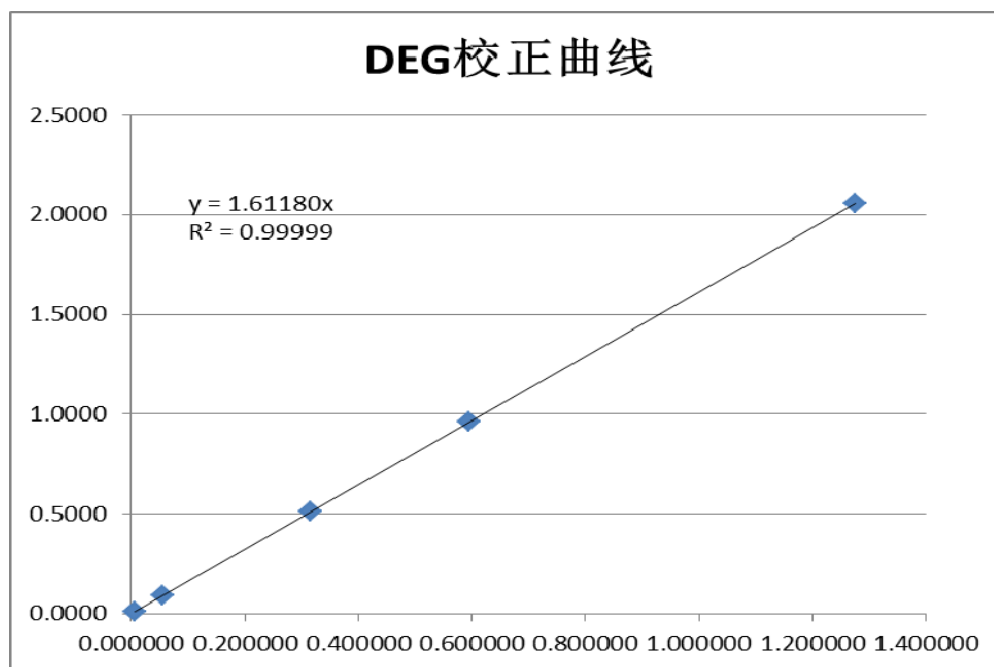


图 6-3 环氧乙烷水溶液醇含量 DEG 的校正曲线

Fig 6-3 Calibration curve of DEG determination

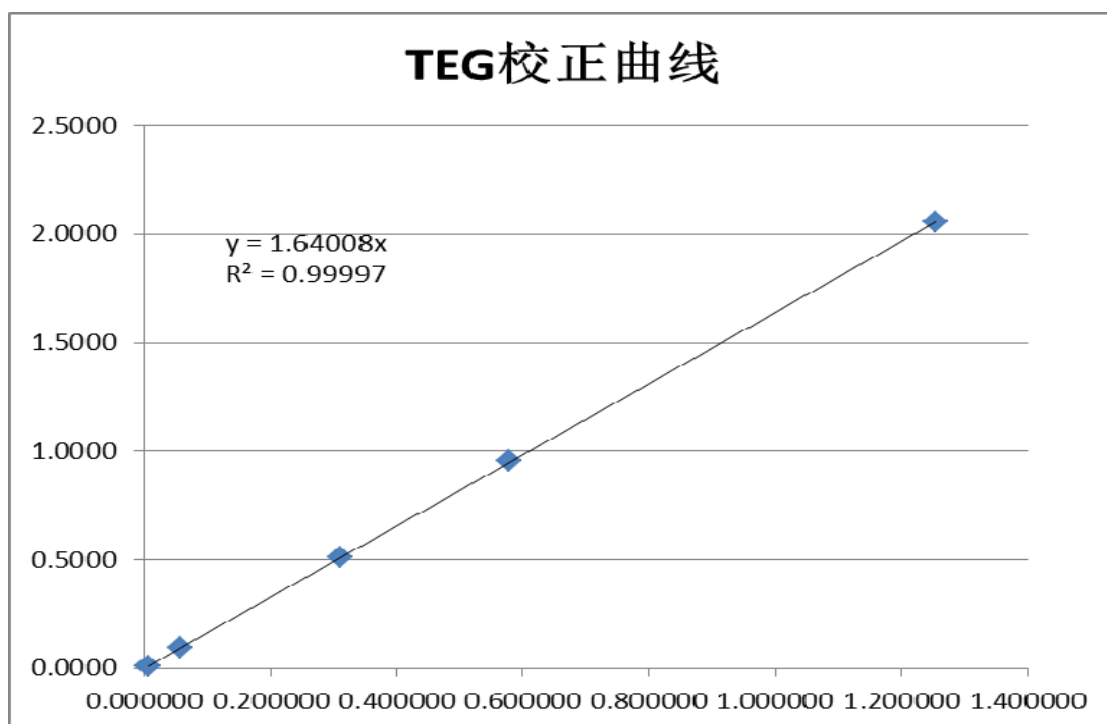


图 6-4 环氧乙烷水溶液醇含量 TEG 的校正曲线

Fig 6-4 Calibration curve of TEG determination

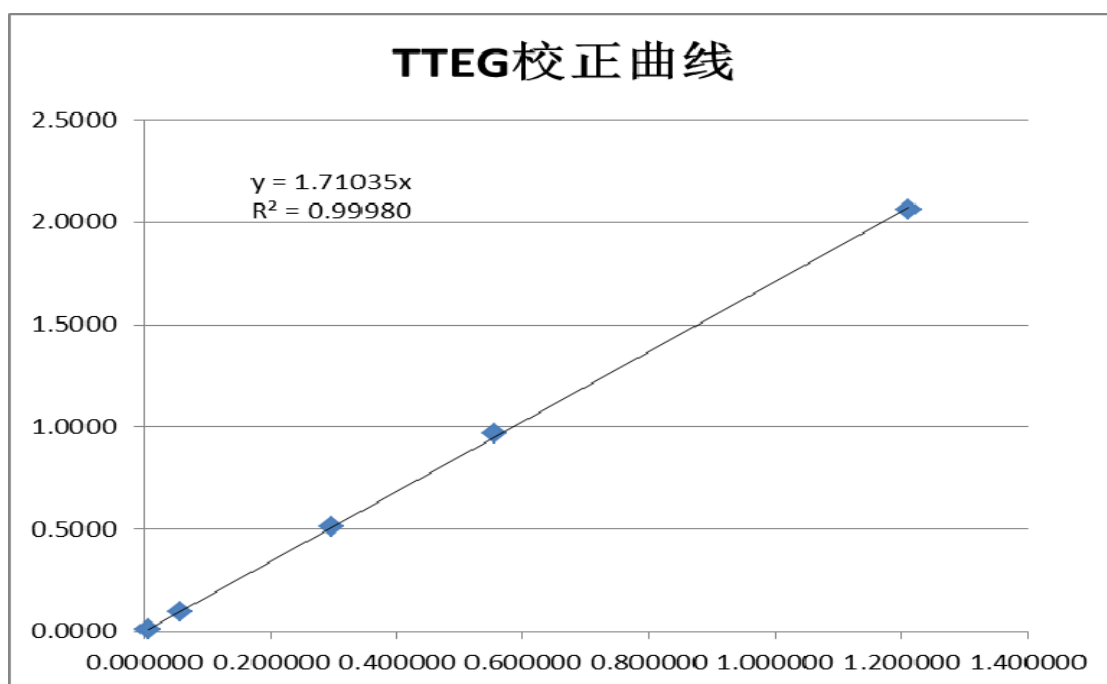


图 6-5 环氧乙烷水溶液醇含量 TTEG 的校正曲线

Fig 6-5 Calibration curve of TTEG determination

表 6-3 环氧乙烷水溶液醇含量测试溶液的制备

Table 6-3 Preparation of test solutions

	标准溶液重量/g	内标重量/g
水平 1	0.9964	0.1049
水平 2	1.1012	0.1187
水平 3	1.2673	0.1231
水平 4	1.0506	0.1087
水平 5	1.0639	0.1014

表 6-4 环氧乙烷水溶液醇含量测试溶液中 MEG 结果

Table 6-4 MEG result of test solutions

	MEG峰面 积	内标溶液峰 面积	浓度比	峰面积比	平均峰面积 比	峰面积比 RSD/ %
水平 1	38462	7116987	0.0085	0.005404	0.005491	1.27
	38863	6984300		0.005564		
	38856	7031977		0.005526		
	39818	7277393		0.005471		
水平 2	448258	7674190	0.0921	0.058411	0.058916	0.64
	439464	7455150		0.058948		
	449053	7568918		0.059329		
	439692	7455180		0.058978		
水平 3	2554050	7682410	0.5179	0.332454	0.335474	0.68
	2495166	7409795		0.336739		
	2606635	7779551		0.335062		
	2548370	7547576		0.337641		
水平 4	4311276	6926898	0.9632	0.622396	0.622900	0.28
	4410376	7054802		0.625159		
	4411555	7103675		0.621024		
	4270820	6855027		0.623020		
水平 5	8765619	6538929	2.0578	1.340528	1.337665	0.86
	8708530	6449618		1.350240		
	8575254	6411684		1.337442		
	8748409	6615303		1.322450		

表 6-5 环氧乙烷水溶液醇含量测试溶液中 DEG 结果

Table 6-5 DEG result of test solutions

	MEG峰面 积	内标溶液峰 面积	浓度比	峰面积比	平均峰面积 比	峰面积比 RSD/ %
水平 1	39349	7116987	0.0091	0.005529	0.005413	2.62
	39147	6984300		0.005605		
	39557	7031977		0.005625		
	41051	7277393		0.005641		
水平 2	426524	7674190	0.0900	0.055579	0.057036	0.33
	415143	7455150		0.055685		
	421418	7568918		0.055677		
	415570	7455180		0.055742		
水平 3	2433498	7682410	0.5123	0.316762	0.310812	0.48
	2342451	7409795		0.316129		
	2464096	7779551		0.316740		
	2385002	7547576		0.315996		
水平 4	4112403	6926898	0.9612	0.593686	0.578739	0.38
	4189891	7054802		0.593906		
	4226129	7103675		0.594922		
	4074410	6855027		0.594368		
水平 5	8334875	6538929	2.0536	1.274654	1.254532	0.71
	8210537	6449618		1.273027		
	8179552	6411684		1.275726		
	8457106	6615303		1.278416		

表 6-6 环氧乙烷水溶液醇含量测试溶液中 TEG 结果

Table 6-6 TEG Result of Test Solutions

	MEG峰面积	内标溶液峰面积	浓度比	峰面积比	平均峰面积比	峰面积比 RSD/ %
水平 1	37153	7116987	0.0086	0.005220	0.005413	2.62
	37698	6984300		0.005398		
	38620	7031977		0.005492		
	40336	7277393		0.005543		
水平 2	436899	7674190	0.0920	0.056931	0.057036	0.33
	426331	7455150		0.057186		
	430083	7568918		0.056822		
	426477	7455180		0.057205		
水平 3	2404558	7682410	0.5118	0.312995	0.310812	0.48
	2298952	7409795		0.310259		
	2414503	7779551		0.310365		
	2336946	7547576		0.309629		
水平 4	4000582	6926898	0.9568	0.577543	0.578739	0.38
	4065444	7054802		0.576266		
	4125981	7103675		0.580823		
	3978132	6855027		0.580323		
水平 5	8204053	6538929	2.0536	1.254648	1.254532	0.71
	8025306	6449618		1.244307		
	8035015	6411684		1.253183		
	8374894	6615303		1.265988		

表 6-7 环氧乙烷水溶液醇含量测试溶液中 TTEG 结果

Table 6-7 TTEG Result of Test Solutions

	MEG峰面 积	内标溶液峰 面积	浓度比	峰面积比	平均峰面积 比	峰面积比 RSD/%
水平 1	39025	7116987	0.0088	0.005404	0.005531	2.17
	39336	6984300		0.005564		
	39120	7031977		0.005526		
	39287	7277393		0.005471		
水平 2	433456	7674190	0.0937	0.056482	0.056573	0.57
	424080	7455150		0.056884		
	425076	7568918		0.056161		
	423196	7455180		0.056765		
水平 3	2293106	7682410	0.5130	0.298488	0.297271	0.28
	2200047	7409795		0.296911		
	2308109	7779551		0.296689		
	2241609	7547576		0.296997		
水平 4	3844561	6926898	0.9688	0.555019	0.554407	0.59
	3877595	7054802		0.549639		
	3951509	7103675		0.556263		
	3816251	6855027		0.556708		
水平 5	7929145	6538929	2.0632	1.212606	1.212387	0.97
	7730166	6449618		1.198546		
	7765874	6411684		1.211207		
	8118226	6615303		1.227189		

### 6.2.3 回收率和精密度

配置高低两个浓度的标准溶液作为回收率和精密度测试样品，配制记录详见表 6-8 ~ 6-9，按照 6.1.4 的方法配制成测试溶液，取 2mL 置气相色谱小瓶中，重复进样 6 次，结果详见表 6-10 ~ 6-12，各个被测组分的回收率均在 95~105%，RSD 均小于 2%。

表 6-8 环氧乙烷乙烷水溶液醇含量测定回收率和精密度标准溶液制备

Table 6-8 Preparation of calibration solutions

	组分名	纯物质重量/g	超纯水重量/g	总重量/g
样品 1	MEG	0.0889		
	DEG	0.0885		
	TEG	0.0960	99.3840	99.7477
	TTEG	0.0903		
样品 2	MEG	2.5009		
	DEG	2.5262		
	TEG	2.6681	20.9277	31.2750
	TTEG	2.6521		

表 6-9 环氧乙烷乙烷水溶液醇含量测定回收率和精密度测试溶液的制备

Table 6-9 Preparation of test solutions

	标准溶液重量/g	内标重量/g
样品 1	1.0369	0.1115
样品 2	1.0470	0.1062

表 6-10 环氧乙烷乙烷水溶液醇含量测定的回收率

Table 6-10 Recovery of glycols determination

	组分名	标准溶液的浓度 /(% <i>(m/m)</i> )	测试结果/(% <i>(m/m)</i> )	回收率/%
样品 1	MEG	0.09	0.09	100.0
	DEG	0.09	0.09	100.0
	TEG	0.10	0.10	100.0
	TTEG	0.09	0.09	100.0
样品 2	MEG	8.00	7.83	97.9
	DEG	8.08	8.14	100.7
	TEG	8.49	8.78	103.4
	TTEG	8.48	8.69	102.5

表 6-11 样品 1 环氧乙烷乙烷水溶液醇含量测定的精密度

Table 6-11 RSD of glycols determination in sample 1

组分名	峰面积	内标峰面积	峰面积比	峰面积比RSD/%
MEG	38660	7342910	0.005264943	0.69
	39490	7510788	0.005257771	
	38218	7233297	0.005283621	
	38561	7290408	0.005289279	
	38752	7300827	0.005307892	
	39013	7498365	0.005202868	
DEG	37488	7342910	0.005105333	1.45
	38408	7510788	0.005113711	
	36899	7233297	0.00510127	
	37100	7290408	0.005088878	
	38544	7300827	0.005279402	
	38924	7498365	0.005190998	
TEG	42468	7342910	0.005783538	1.29
	43144	7510788	0.005744271	
	41392	7233297	0.005722425	
	42342	7290408	0.005807905	
	43323	7300827	0.005933985	
	43697	7498365	0.005827537	
TTEG	37742	7342910	0.005139924	1.74
	39361	7510788	0.005240595	
	38377	7233297	0.005305603	
	39516	7290408	0.005420273	
	38510	7300827	0.005274745	
	38841	7498365	0.005313292	



表 6-12 样品 2 环氧乙烷乙烷水溶液醇含量测定的精密度

Table 6-12 RSD of glycols determination in sample 2

组分名	峰面积	内标峰面积	峰面积比	峰面积比RSD/%
MEG	3032363	6075545	0.499109627	0.23
	3028790	6036091	0.501780043	
	3069545	6121938	0.501400864	
	3015660	6011764	0.501626478	
	3054987	6078424	0.502595245	
	3035001	6052333	0.501459685	
DEG	3032877	6075545	0.499194229	0.36
	3001771	6036091	0.497303801	
	3048424	6121938	0.497950812	
	2991374	6011764	0.497586732	
	3052448	6078424	0.502177538	
	3015279	6052333	0.498201107	
TEG	3231462	6075545	0.531880185	0.76
	3150963	6036091	0.522020460	
	3214647	6121938	0.525102835	
	3139088	6011764	0.522157556	
	3177547	6078424	0.522758366	
	3155353	6052333	0.521344909	
TTEG	3090733	6075545	0.508716996	0.96
	3006253	6036091	0.498046335	
	3067885	6121938	0.501129708	
	2988728	6011764	0.497146595	
	3012458	6078424	0.495598530	
	3009842	6052333	0.497302776	

#### 6.2.4 讨论

样品制备过程中加入丙酮的量不必十分精确,实验证明其对结果基本没有影响,因此考虑到操作的方便性,可使用瓶口分配器加入丙酮,大大提高了工作效率。

选择丙酮作为溶剂是考虑到,样品中可能含有盐,为避免其进入色谱对色谱柱

造成损害，加入丙酮，降低盐在样品中的溶解度，从而析出，经过 0.45  $\mu\text{m}$  的一次性针头过滤器，过滤后，即可除去。

在工艺生产中有时会需要分析大浓度的醇溶液，如果直接进样分析，结果有可能因为超出校正范围太远，而不准确。这时可以考虑减小进样量或者稀释样品的方式，使试样浓度尽可能落在校正范围内。

### 6.3 小结

本方法采用气相色谱可以测定环氧乙烷水溶液中各类醇的含量。经过实验证明，分离效果很好，线性范围宽，线性良好，方法的回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，完全可以满足生产的需求。

## 结论与展望

采用气相色谱测定环氧乙烷含量的方法，和传统的滴定方法相比，操作简单，特别是减少了分析测试人员在环氧乙烷环境中的暴露时间，保护了分析测试人员的安全，符合现在工业生产对安全健康环保的要求。该方法线性范围宽，在 0~5 % (m/m) 的范围内线性关系良好，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，能够覆盖生产所需的所有浓度，并且定量限可达 0.01 % (m/m)，完全可以满足实际生产的需求。

根据生产工艺，环氧乙烷循环气中既含有烃类组分，又含有不凝气组分，都需要测定。传统方法是分别建立测试方法测定这两类气体。而本文研究的方法采用特殊的仪器配置，可一次测定同时分析两类气体，节省了分析时间，可以准确快速的为生产装置提供所需的测试数据。经过验证，在生产所需的浓度范围，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，能够满足过程质量控制的需求。

采用高效液相色谱法测定环氧乙烷醛含量的方法利用了衍生化技术，解决了不能用液相色谱测醛的问题。并且通过一次分析就可以测定甲醛，乙醛和丙醛的浓度，和滴定方法，与气相色谱法相比，能够提供更全面的分析数据。经过验证，甲醛的线性范围为 0~30 mg/kg，定量限可达到 0.1 mg/kg，乙醛的线性范围为 0~80 mg/kg，定量限可达到 0.5 mg/kg，丙醛的线性范围为 0~80 mg/kg，定量限可达到 0.5 mg/kg。在线性范围内，回收率均在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，且操作简单，分析快速，可以用来指导生产装置调节生产参数。

氧气直接氧化法生产环氧乙烷，常常需要测定氧气的准确浓度。但是由于氧气和氩气的分子量十分接近，所以很难完全分离，通常不能给出准确的氧气和氩气浓度。但是本文研究的利用气相色谱测定环氧乙烷循环气中氩气和氧气的方法，采用低温冷阱技术，以低的起始柱温，实现了氩气和氧气的分离，从而解决了上述难题。因而可以为生产装置提供更准确的氧气和氩气浓度结果，指导装置生产。经过验证，该方法在生产所需的浓度范围内，回收率在 95~105 % 之间，相对标准偏差小于 2 %，可以用于装置的过程控制。

在目前的环氧乙烷生产工艺中，当环氧乙烷被从循环气用水洗涤进水溶液时，不可避免产生一些醇类物质（即单乙二醇，二乙二醇和其它聚乙二醇）。为了监控过

程中这些醇类物质的量，调整工艺参数防止其积聚，就得建立一个简单快速准确的方法来测试环氧乙烷水溶液中的各类醇物质。本文研究的这种利用气相色谱法测定环氧乙烷水溶液中醇类含量的方法，采用内标技术，可以测定即单乙二醇，二乙二醇，三乙二醇和四乙二醇的含量。经过实验证明，该方法准确可靠，线性范围宽，回收率良好，各个被测组分的 RSD 均小于 2%，完全可以满足生产监控的需求。

随着环氧乙烷生产企业间竞争的加剧，我们可以预见到降低成本，节能降耗和提高产品品质将成为每个企业永恒的话题，这些需求在一定程度上也将会促进色谱技术在石化领域中的普及以及色谱新技术的发展。而本论文是基于壳牌环氧乙烷生产的专利技术所做的研究，仅仅涉及了色谱技术在该生产工艺中的几种应用，因此还有很大的改进空间。考虑到环氧乙烷生产工艺的不断革新和色谱新技术的持续发展，色谱技术必将越来越广泛的应用于环氧乙烷生产的过程控制和质量控制的方方面面。

## 参考文献

- [1] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [S].
- [2] GB/T 13098-2006 工业用环氧乙烷 [S].
- [3] Norris, J F. The Manufacture of War Gases in Germany [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1919, 11 (9).
- [4] Weissmehl K, Arpe H-J. Industrial organic chemistry[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003(4 ed.): 145-148.
- [5] Bloch H P, Godse A. Compressors and modern process applications [J]. John Wiley and Sons, 2006: 295-296.
- [6] Yukelson I.I. The technology of basic organic synthesis[M]. New York: Academic Press Inc. 1968: 156-157.
- [7] 刘宗语. 乙烯氧化制环氧乙烷银催化剂研究进展 [J]. 当代石油石化, 2012(10): 22-26.
- [8] Ethylene Oxide product overview. Ethylene oxide[J]. Shell Chemicals, 2009.
- [9] 1,3-Butadiene, Ethylene Oxide, Vinyl Halides. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Lyon [J]. International Agency for Research on Cancer. 2008: 185-287.
- [10] The Environment Writer. Ethylene oxide. Chemical Backgrounders Index. 2009.
- [11] Croddy, Eric Wirtz, James J. Weapons of mass destruction: an encyclopedia of worldwide policy, technology, and history, 2005, (2): 136.
- [12] 2013-2018年中国环氧乙烷行业全景调查及发展趋势研究报告 [R].
- [13] 张丽, 杨春霞, 万延延. 气相色谱法测定环境空气中的环氧乙烷 [J]. 污染防治技术, 2011, 24(6): 64-65.
- [14] 杨君, 王燕萍, 王敏荣. 利用顶空气相色谱法检测一次性医疗用品中环氧乙烷的残留量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, (6): 1345-1346.
- [15] 王跃进, 宋伟祖, 卢中建. 利用气相色谱仪测定环氧乙烷熏蒸浓度 [J]. 植物检疫, 1990, (4): 248-249.
- [16] 张旭磊. 直接氧化法制环氧乙烷的致稳工艺浅析 [J]. 山东工业技术, 2013, (6): 22-23.
- [17] 曹阳. 气相色谱法测定环氧乙烷中的微量杂质 [J]. 盐城工学院学报, 1996, 9(3): 29-30.
- [18] 孟宪钟, 杨晶. 气相色谱法测定环氧乙烷中的微量杂质 [J]. 精细石油化工, 1995, (4): 71-72.
- [19] 师青霞. 气相色谱法测定环氧乙烷中二氧化碳的方法改进 [J]. 科技创新与应用, 2013, (25):

66-67.

- [20] 程月英, 林景和, 黄美金. 气相色谱法测定环氧乙烷中水与醛的含量 [J]. 日用化学工业, 1985, 37(6).
- [21] 刘殿丽, 孟亚宁, 李文华, 等. 液相色谱法测定环氧乙烷和乙二醇装置中气体和液体的醛含量 [J]. 聚酯工业, 2009, 22(4): 23-25.
- [22] 龙小达. 新的环氧乙烷生产工艺 [J]. 石油与天然气化工, 2005, (1): 10.
- [23] 沈景馥. 国外环氧乙烷/乙二醇技术进展 [J]. 石油化工, 2001, 30(5): 404-409.
- [24] 谭捷, 钟向宏, 李伟. 国内外环氧乙烷市场分析 [J]. 当代石油石工, 2014, 22(2): 30-35.
- [25] 刘亚文. 空气中环氧乙烷的气相色谱法测定 [J]. 职业与健康, 2006(16): 1289-1289.
- [26] 孙颖. 气相色谱法测定环氧乙烷循环反应气中微量二氯乙烷 [J]. 广西化工, 2001, 30(1):27-29.
- [27] 王秀英. 气相色谱法分析乙烯环氧化过程中微量乙醛. 第六届全国石油化工色谱学术报告会:第六届全国毛细管色谱学术报告会, 2007.
- [28] 过石俊. 环氧乙烷中微量乙醛的色谱分析及其应用 [J]. 化学与生物工程, 1986(1).
- [29] 李丽芳, 姚本镇. 环氧乙烷下游产品研究开发进展 [J]. 石油化工技术与经济, 2011, 27(6):21-27.
- [30] 王志峰. 中国环氧乙烷产业的供需变化与展望 [J]. 市场周刊.理论研究, 2014, (1):47-49
- [31] 杨春亮. 循环气各组分对乙烯环氧化反应的影响 [J]. 化工时代, 2011, 25(8):60-64.

## 附录一 略缩词表

略缩词	英文全称	中文名称
EO	Ethylene Oxide	环氧乙烷
GC	Gas Chromatography	气相色谱法
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	高效液相色谱法
LOQ	Limit Of Quantitation	定量限
FID	Flame Ionization Detector	火焰离子化检测器
TCD	Thermal Conductivity Detector	热导检测器
IPA	2-Propanol	异丙醇
PNBA	p- Nitrobenzyloxyamine Hydrochloride	4-硝基苄基羟胺盐酸盐
FA	Formaldehyde	甲醛
ACH	Acetaldehyde	乙醛
PA	Propionaldehyde	丙醛
MEG	Monoethylene Glycol	单乙二醇
DEG	Diethylene Glycol	二乙二醇
TEG	Triethylene Glycol	三乙二醇
TTEG	Tetraethylene Glycol	四乙二醇

## 附录二 环氧乙烷的物理性质

温度/°C	蒸气压/kPa	密度/kg/L	热容/J/(kg·K)	热导/W/(m·K)
-40	8.35	0.9488	1878	0.20
-20	25.73	0.9232	1912	0.18
0	65.82	0.8969	1954	0.16
20	145.8	0.8697	2008	0.15
40	288.4	0.8413	2092	0.14
60	521.2	0.8108	2247	0.14
80	875.4	0.7794	2426	0.14
100	1385.4	0.7443	2782	0.13
120	2088	0.7052	3293	N/A
140	3020	0.6609	4225	N/A
160	4224	0.608	N/A	N/A
180	5741	0.533	N/A	N/A
195.8	7191	N/A	N/A	N/A



## 附录三 环氧乙烷的主要下游产品

### 乙二醇

乙二醇(ethylene glycol)是重要的化工基础原料,主要用于生产聚酯纤维(涤纶)、不饱和聚酯树脂、非离子表面活性剂,还可用作防冻剂以及有机化工中间体等。环氧乙烷生产乙二醇,是环氧乙烷最主要的应用,消费量约占环氧乙烷产量的70%。目前乙二醇的生产技术主要有环氧乙烷非催化水合法、环氧乙烷催化水合法、碳酸乙烯酯法和合成气法等。

### 聚醚类

聚醚是重要的非离子表面活性剂,由环氧乙烷和含有活泼氢原子的疏水物质缩合而得,属于环氧乙烷的第二大衍生物,广泛应用于日用化工、纺织助剂和石油等行业。

聚醚作为高分子表面活性剂具有高分子的特性和表面活性剂的双重性能。在聚醚制备过程中,起始剂可以是多元醇、单元醇和胺类。由于起始剂的不同及聚合方式的不同,可以得到一系列不同起始剂、不同性能的高分子聚合物。脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)是非离子表面活性剂中用量最大的一个品种,是由烷基醇和环氧乙烷在碱性催化剂存在下反应而得,催化剂有氢氧化钾、氢氧化钠和醇钠等。

烷基酚聚氧乙烯醚(APE)是由烷基酚和环氧乙烷通过乙氧基化反应聚合而得,APE在脱脂力和乳化方面具有醇醚不可取代的作用,广泛应用于各行业。但APE在自然降解过程中会产生壬基酚、短链乙氧基化合物及相应氧化物,这些物质具有雌激素活性,会干扰生物的生殖系统,近年来欧盟对烷基酚聚氧乙烯醚的使用做出了相应规定,使其开发和应用受到了限制。

脂肪酸聚氧乙烯醚,又称聚乙二醇脂肪酸酯,这类聚醚具有良好的柔软性、平滑性和乳化性,可用作纤维油剂及染色助剂。常用的制备方法有乙氧基化法和酯化法。乙氧基化产品纯度高,但反应条件苛刻,原料环氧乙烷纯度要求高,反应需要在氮气保护下在高压釜内进行;酯化法催化剂价格较低,催化效率高,但设备腐蚀严重,酯化率和色泽较差,且产品分离困难。

从脂肪酸甲酯出发，经乙氧基化可以制备脂肪酸聚氧乙烯酯（AE）、脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO）、脂肪酸甲酯乙氧基化物（EEME 或 MEE）和脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐（AES）等表面活性剂。松香与环氧乙烷加成可得到松香聚氧乙烯菲离子表面活性剂，然后与氯磺酸可合成阴离子表面活性剂；松香胺与环氧乙烷反应生成松香胺聚氧乙烯，再与氯乙醇季铵化可得到阳离子表面活性剂。

## 乙醇胺

乙醇胺是一乙醇胺（MEA）、二乙醇胺（DEA）、三乙醇胺（TEA）的总称。目前，乙醇胺的工业生产都是通过环氧乙烷与氨反应，以水为催化剂，合成并分离出 3 种产品。产品组成主要决定于原料中氨与环氧乙烷的摩尔比，提高氨烷比有利于 MEA 的生产，通过将 MEA 或 DEA 循环到反应器或者使它们在一个单独的单元中与环氧乙烷反应可提高 DEA 或 TEA 含量。

乙醇胺有着广泛的用途，其中一乙醇胺主要用作洗涤剂，纺织印染增白剂，乳化剂，二氧化碳吸收剂，油墨助剂，石油添加剂，农药和医药中间体。还用作吸收天然气中酸性气体的溶剂。二乙醇胺主要用作酸性气体（二氧化碳、硫化氢、二氧化硫等）吸收剂，非离子表面活性剂，乳化剂，擦光剂等。在酸性条件下用作油类、蜡类的乳化剂，皮革的软化剂，还可用于配制飞机引擎活塞的除灰剂。

三乙醇胺主要用作表面活性剂，洗涤剂，稳定剂，乳化剂，织物软化剂，硫化氢吸收剂，润滑油抗腐蚀添加剂，水泥增强剂和润滑剂等。

乙醇胺消费区域主要集中在美国、西欧及亚太地区。乙醇胺产品主要用于表面活性剂、除革剂、气体净化、金属加工、纺织等应用领域。整体而言世界乙醇胺供应能力大于市场需求，但是生产、需求与发展不均衡，局部地区比较紧张。随着美国对一乙醇胺在乙烯胺和木材处理方面以及三乙醇胺在去污剂和纤维柔软剂方面需求量的增加，全球对乙醇胺的需求强劲。另外，亚洲对乙醇胺的强劲需求，使乙醇胺的世界需求量以年均约 6% 的速度增长。由于在木材处理和电子领域的需求增加，一乙醇胺的需求增长速度将超过二乙醇胺和三乙醇胺。

## 乙二醇醚类化合物

乙二醇醚类化合物是环氧乙烷的重要衍生物，主要包括乙二醇甲醚、乙二

醇乙醚、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇甲醚、三乙二醇乙醚、三乙二醇丁醚等。由于乙二醇醚类分子内含有醚键和羟基，具有优异的性能，被广泛用作溶剂、喷气燃料防冰剂、刹车液和化学中间体等。目前有 50% 以上的乙二醇醚类被用作各种工业过程中的溶剂，其中以乙二醇丁醚及其乙酸酯的需求量最大。

乙二醇醚类的系列产品中，乙二醇甲醚是良好的表面涂料溶剂和军用喷气式飞机燃料抗冻添加剂；乙二醇乙醚及其乙酸酯主要用作保护性涂料、燃料、树脂、皮革等的工业溶剂，也可用作金属和玻璃的清洗剂；乙二醇丁醚及其乙酸酯在水中具有良好的分散性，被广泛应用于水基涂料中。

工业上，乙二醇醚类的生产一般由环氧乙烷和相应的无水醇类（如甲醇、乙醇、丁醇等）反应制得，其中原料醇可以是伯醇和仲醇。反应可以在高温高压下进行非催化反应，也可在较低温度和压力下在催化剂作用下进行，乙二醇醚类的工业生产中几乎都是在催化剂作用下进行。根据催化剂与反应所处的状态不同，催化剂可大致分为均相催化剂和多相催化剂，根据催化剂酸碱性的差异，又可分为碱性催化剂、酸性催化剂和中性催化剂。

## 二甘醇

二甘醇(Diethylene glycol)(Diglycol)又称乙二醇醚或二乙二醇醚，分子结构式  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ，分子式  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ，分子量 106.12，具有无色、无臭、透明、吸湿性的粘稠液体，有着辛辣的甜味，无腐蚀性，低毒。沸点  $245^\circ\text{C}$ ，熔点  $-6.5^\circ\text{C}$ ，凝固点  $-10.45^\circ\text{C}$ ，闪点 123.9，折射率 1.4472，相对密度 1.1184，粘度 0.30 泊，易溶于水、醇、丙酮、乙醚、乙二醇等其它极性溶剂，化学性质与乙二醇相似。主要可用作各种用途的溶剂、天然气脱水干燥剂、芳烃分离萃取剂、纺织品润滑剂、软化剂、整理剂，以及硝酸纤维素、树脂、油脂和印刷油墨等溶剂，也用作刹车液、压缩机润滑油中的防冻剂组份，还可用于配制清洗剂，并在油墨等其它日用化学品中作分散性溶剂。

二甘醇分子结构中含有醚键和羟基两种官能团，使它具有独特的物理性能和化学性能。因此，以二甘醇为原料，可制取醚、酸、酯、胺、等多种化工产品，其主要产品有吗啉及其衍生物，1,4-二恶烷(1,4-二氧环己烯)，二甘醇单(双)醚，二甘醇酯类(饱和酯和不饱和酯)等，被广泛应用于石油化厂、橡胶、塑料、纺织、涂料、粘合剂、制药等行业，用途十分广泛。

## 胆碱

氯化胆碱 (choline chloride), 全称是氯化三甲基羟乙基铵, 20 世纪 50 年代以来广泛应用于医药工业及饲料添加剂。

目前, 制备氯化胆碱的方法主要有 3 种, 一是连续法制备氯化胆碱: 将三甲胺盐酸盐与环氧乙烷按物质的量的比 1:1.02 的比例连续通过反应器, 在 50~70℃ 下反应 1~1.5h, 生成物连续引出, 使反应器内液面保持稳定。二是先将三甲胺与盐酸反应, 再通入环氧乙烷, 然后加入有机酸中和, 浓缩制取氯化胆碱。以上两种方法都是以环氧乙烷为原料, 反应活性高、反应快、收率高。此外第 3 种方法是由三甲胺与氯乙醇反应制得, 反应中需加入无机碱或有机碱作为催化剂, 但加入无机碱容易引起副反应, 加入有机碱会给后续的分离提纯带来不便。

## 吗啉

吗啉 (morpholine,  $C_4H_9NO$ ) 又称吗啡啉、1,4-氧氮杂环己烷。吗啉带有仲胺基团, 能与无机酸反应生成盐, 与有机酸反应生成盐或酰胺, 可进行烷基化反应, 还可与环氧乙烷、酮反应或进行 Willgerodt 反应。吗啉是制备多种化工产品的中间体, 最重要的应用是生产橡胶助剂, 如硫化促进剂等, 此外还可用于抗氧剂、缓蚀剂和防垢剂、清洁剂和抛光剂、医药、纺织助剂、芳烃萃取剂以及制造强酸性离子交换树脂、速凝油墨、油漆、表面活性剂、农药、合成荧光增白剂、催化剂等。

目前, 生产吗啉的方法有多种, 原料基本为环氧乙烷及环氧乙烷的下游产品, 按其原料的不同生产方法可分为环氧乙烷催化氨化法、二甘醇催化氨解环化法、二氯乙醚脱氯环化法、二甘醇胺脱水环化法、二乙醇胺强酸脱水法、双氰甲基醚催化加氢法、二乙二醇醚法等。

## 乙烯利

乙烯利(ethephon), 化学名称为 2-氯乙基膦酸, 具有促进器官的脱落和衰老、调节性别转化、抑制细胞伸长和催熟果实等作用, 同时价格低廉、使用方便, 广泛应用于蔬菜、水果、橡胶、棉花和烟草等作物的植物生长调节剂。

## 三羟乙基异氰尿酸酯 (THEIC)

三羟乙基异氰尿酸酯(1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanuric acid)又名赛克(THEIC),与羧酸、酸酐、卤化酰基反应可生成酯,与二元酸反应可生成三维结构的聚酯等。三羟乙基异氰尿酸酯广泛应用于绝缘漆、涂料、增塑剂、胶黏剂、固化剂、橡胶等领域。

## 其他

羟乙基纤维素(Hydroxyethyl cellulose)简称 HEC,其水溶液能与大多数水溶性胶和水溶性树脂混溶,经次价键或化学键结合得到清晰、均匀的高黏度溶液,可与阿拉伯胶等水溶性树脂互溶,与明胶、淀粉、PVA 等部分混溶。

由于羟乙基纤维素具有良好的增稠、悬浮、分散、乳化、黏合、成膜、保护水分和提供保护胶体的作用等特征,使其广泛应用于日用化工、建筑、涂料、塑料、油田开采、聚合物合成、农业、陶瓷工业等领域。

工业上羟乙基纤维素是由碱性纤维素和环氧乙烷或氯乙醇经醚化反应制得,生产工艺可分为气相法和液相法两种,液相法生产成本较低,产品质量较高,是目前应用最广泛的生产方法。

环氧乙烷中的氧由硫取代后可得到活泼的硫醚、硫醇类产品。2,2'-硫代双乙醇(二羟乙基硫醚),俗称硫代二甘醇,可由环氧乙烷与硫化氢反应制得,是高沸点的溶剂,可用作圆珠笔油和油墨,又广泛应用于生产农药、橡胶助剂、金属表面处理液、染料助剂以及高分子材料的抗氧化剂等。也是生产二氯乙硫醚(俗称芥子气)的原料。

环氧乙烷与硫异氰酸盐反应可制得环硫乙烷,环硫乙烷是许多硫醇类产品的起始原料,硫醇可作为合成橡胶的调聚剂、医药和农药中间体、照相药剂原料、饲料添加剂等。

1,3-丙二醇(简称 1,3-PDO)是生产聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)的主要原料,也可用作合成增塑剂、洗涤剂、防腐剂、乳化剂的原料,特别是制造性能优异的 PTT 纤维,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、服装面料等领域得到广泛应用,成为目前国际上合成纤维开发的热点。

1,4-二噁烷,是一种性能优良、应用广泛的有机溶剂,在聚氨酯合成革和

氨基合成革的生产中，大量用 1,4-二噁烷代替四氢呋喃及二甲基甲酰胺来作反应溶剂，降低了成本。生产 1,4-二噁烷的路线按原料不同可分为环氧乙烷法、乙二醇法和二甘醇法三种，其中乙二醇是环氧乙烷最重要的下游产品，二甘醇是环氧乙烷生产乙二醇时的副产品。

## 致 谢

在此论文完成之际，首先要感谢我的导师范志先教授。范老师学识渊博，治学严谨，在本论文的写作过程中，给予了我很大的启发和帮助。从最初的选题到后来写作大纲编写，再到每一稿的修改，范老师都倾注了大量的心血，可以说没有范老师的悉心指导，就没有我的这篇论文。

在此还要感谢青岛科技大学化工测试中心的赵文英老师，感谢她对这篇论文的修改提出了许多具体专业的意见。

我还要感谢化工学院的丁丽老师和中海油能源发展的张小平老师，感谢他们在专业课程学习期间对我的悉心照顾和大力帮助，如果没有他们，我不可能顺利完成学业。

同时，我也要感谢我的朋友和同学，他们在我撰写论文的过程中给我很多有益的帮助，提供了很多有用的素材。

最后，我要感谢本论文所引用参考文献的各位作者，如果没有这些学者的研究成果，我也无法完成本篇论文。

尽管采纳了评阅老师的修改意见，论文难免还有不足之处，在此恳请各位老师和同学能给予批评和指正！

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 姜元媛. 采用顶空气相色谱测定废水中苯系物[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(12), 增刊 2: 67-69。



