



# 乙苯过氧化制备乙苯过氧化氢时产品的分析方法改进

潘亚妮, 顾晓吴

(苏州健雄职业技术学院 生物与化学工程系, 江苏 太仓 215411)

**摘要:**建立了一套适应高温高压反应条件的乙苯过氧化实验装置,对其中主副产物的分析方法进行改进。对主产物乙苯氢过氧化物分析采用碘量法,副产物  $\alpha$ -甲基苄醇和苯乙酮分析采用气相色谱法进行浓度分析,产物中未检测出苯甲酸。

**关键词:**乙苯氢过氧化物;  $\alpha$ -甲基苄醇; 苯乙酮; 产品分析

中图分类号: TQ031.7

文献标识码: A

文章编号: 1671-931X (2016) 01-0100-04

高温高压条件下的乙苯液相过氧化反应的产物乙苯氢过氧化物是有机过氧化物,具有不稳定易分解的性质,存在爆炸的可能,因此实验存在取样问题和一定的安全隐患<sup>[1]</sup>,在实验装置的设计、实验条件的控制、分析测试等方面都存在一定困难。本研究针对其反应特点,前期设计了一套操作简单、安全的半连续加压高温乙苯液相过氧化反应实验装置,进而完善了乙苯液相过氧化反应产物分析方法。本文主要对乙苯液相过氧化反应产物分析方法进行试验及讨论。

## 一、实验药品

本实验所用药品:乙苯(AR)、三苯基膦(AR)、MgO(AR)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(AR)、三甲苯(CP)、KI(AR)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(AR)、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(AR)、冰醋酸(AR)、浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR)、异丙醇(AR)等。

## 二、实验装置与操作

参见课题组前期方法<sup>[2]</sup>。

## 三、样品分析

本反应体系的产物主要为乙苯氢过氧化物(EBHP)、 $\alpha$ -甲基苄醇(MBA)和苯乙酮(ACP)。

### (一)主产物 EBHP 分析

主产物 EBHP 选择碘量法通过电位滴定进行定量分析。碘量法以 I<sub>2</sub> 的氧化性和 I<sup>-</sup> 的还原性为基础,是氧化还原滴定法中应用比较广泛的一种分析方法,既可直接测定氧化剂或还原剂,也可间接测定一些能和氧化剂或还原剂定量反应的物质。

本实验采用间接碘量法来测定 EBHP 的浓度,分析所用的自动电位滴定仪(ZDJ-4A),滴定曲线如图 1 所示(当横坐标为 12ml,从上至下三根线分别为绿色、红色、蓝色)其中红线代表电位值,绿线、蓝线分别为电位值对时间的一次微分值和二次微分值,从图 1 中可以看到,滴定终点处,电位急剧变小,仪器的滴定重复性<+0.2%,得到的实验数据较可靠。

收稿日期:2015-10-28

基金项目:苏州健雄职业技术学院 2013 年青年基金项目“乙苯液相氧化的工艺研究”(项目编号:2013QNJJ11)研究成果。

作者简介:潘亚妮(1978-),女,陕西华县人,苏州健雄职业技术学院生物与化学工程系讲师,工程师,研究方向:化学工程;顾晓吴(1984-),男,江苏太仓人,苏州健雄职业技术学院生物与化学工程系讲师,研究方向:化学工程。

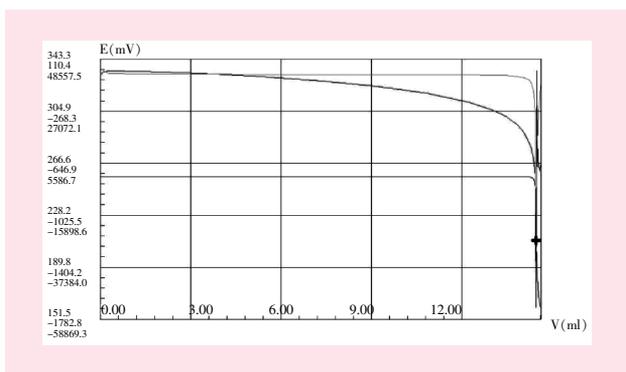


图1 电位滴定的典型曲线

具体分析步骤如下:

### 1. 1mol/LKI 溶液的配制

称取 44.5g 碘化钾于 500mL 烧杯中, 加入 100mL 蒸馏水, 搅拌直至完全溶解, 转入 250mL 棕色容量瓶中, 用少量水洗涤烧杯三次, 洗涤溶液也倒入容量瓶中, 加蒸馏水至容量瓶刻度, 摇匀, 备用。注意: 由于 KI 不宜长时间放置不用, 会被空气中的氧气氧化生成碘单质, 从而影响滴定过程的准确性。

### 2. 0.07mol/LNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液的配制及标定

称取约 17gNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(1mol)用蒸馏水溶解, 稀释到 1000mL, 备用。

在干燥的 150mL 滴定杯中, 准确称取 0.06~0.08g(W<sub>i</sub>)重铬酸钾 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 加入 20mL 蒸馏水溶解, 再加入 0.5mL 1:1 的浓硫酸和 4mL1mol/L 的 KI 溶液, 轻微搅拌 2min 摇匀。盖上瓶塞后将溶液在暗处放置 5min, 待反应完全后用上述 0.07mol/L 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行滴定。记录滴定所用的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液为 VmL, 则所配制的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液浓度为:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6W_i}{294.18} \frac{1000}{V} \quad (3-1)$$

上式中, W<sub>i</sub> 是重铬酸钾 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的质量(g), V 是 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液的滴定体积(mL)。连续重复标定三次, 相对误差不超过 1%, 最后结果取平均值。

### 3. 样品中 EBHP 浓度测定

方案 1: 将 1mL (V<sub>i</sub>) 左右的样品溶液加入到 150mL 滴定杯中, 再依次加入 10mL 冰醋酸和 3.5mL 1mol/L 的 KI 溶液, 封上保鲜膜后, 在 60℃左右的水浴中加热 25min。然后用标定好的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定。记录滴定的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液为 VmL。则待测样品 EBHP 的浓度为:

$$C_{\text{EBHP}} = \frac{1}{2V_i} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V \quad (3-2)$$

上式中, C<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> 是 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液浓度(mol/L), V<sub>i</sub> 是样品溶液体积(mL), V 是滴定样品溶液所需的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液体积(mL)。连续重复标定三次, 相对误差不超过 1%, 最后结果取平均值。

方案 2: 由于反应液为弱碱性, 而 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 I<sub>2</sub> 的反应须在中性或弱酸性溶液中进行, 故在方案 1

中加入冰醋酸来调节 pH 值。另外一种解决方法是用可以在弱碱性溶液中滴定 I<sub>2</sub> 的 NaAsO<sub>2</sub> 代替 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 操作方法同上。

本实验测定 EBHP 浓度采用的是方案 1。

### (二) 副产物 MBA 和 ACP 分析

通过气相色谱氢-火焰离子化检测器来分析副反应产生的 α-甲基苄醇(MBA)和苯乙酮(ACP)的浓度, 气相色谱采用内标法, 内标物为三甲苯。

分析仪器: 天美 GC-7890F 色谱仪; SE-54 中极性毛细管柱; FID 检测器; T2000 色谱工作站。

气相色谱的分析条件: 载气: 高纯 N<sub>2</sub>; 汽化室温度: 250℃; 升温程序: 90℃下保持 7min, 然后以 30℃/min 的速率升温至 110℃, 保持 2min; 载气流量: 10 mL/min; 分流比: 50:1; 进样量: 0.6μL。

试样的典型气相色谱图如图 2 所示, 每个试样分析时间为 10min。

有机过氧化物的结构特征是-O-O-键, 它具有易分解的性质, 即使在较低温度下也会发生自分解反应, 产生自由基, 在一定条件下甚至发生自加速热爆炸反应<sup>[3]</sup>。基于反应产物的这一特点, 而且其分解产物恰好有大量的 ACP 产生, 它本身也是该反应的副产物, 为了得到副产物的准确浓度, 则需要采取特殊的处理方法。

由于过氧化物中-O-O-这一双氧键的存在, 使得过氧化物有氧化性, 利用这一特性, 在对样品进行检测之前, 对其进行一步预处理, 使易分解的过氧化物转化为其他物质<sup>[4]</sup>。

本实验采用三苯基膦, 其中涉及到的反应如下: EBHP+三苯基膦→MBA

### (3-3)

具体分析操作步骤如下:

1. 先在 25mL 容量瓶内加入适量乙苯作为溶剂, 再加入内标物三甲苯(约 0.08g), 准确定量。

2. 移取适量样品 Vml(4ml 或 2ml、1ml)加入容量瓶。

3. 根据碘量法测定结果, 加入过量的三苯基膦, 使主产物 EBHP 完全转化为 MBA。根据反应特性,

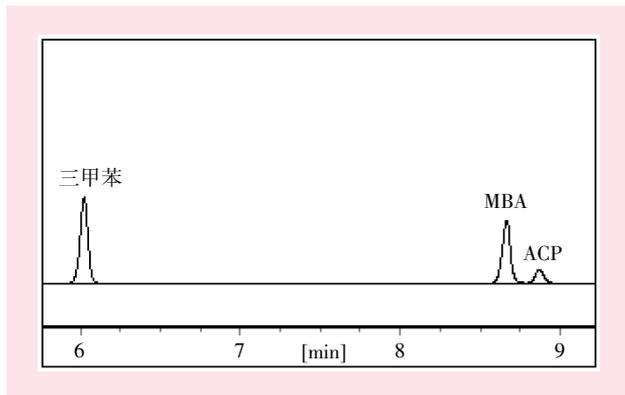


图2 副产物检测典型气相色谱图

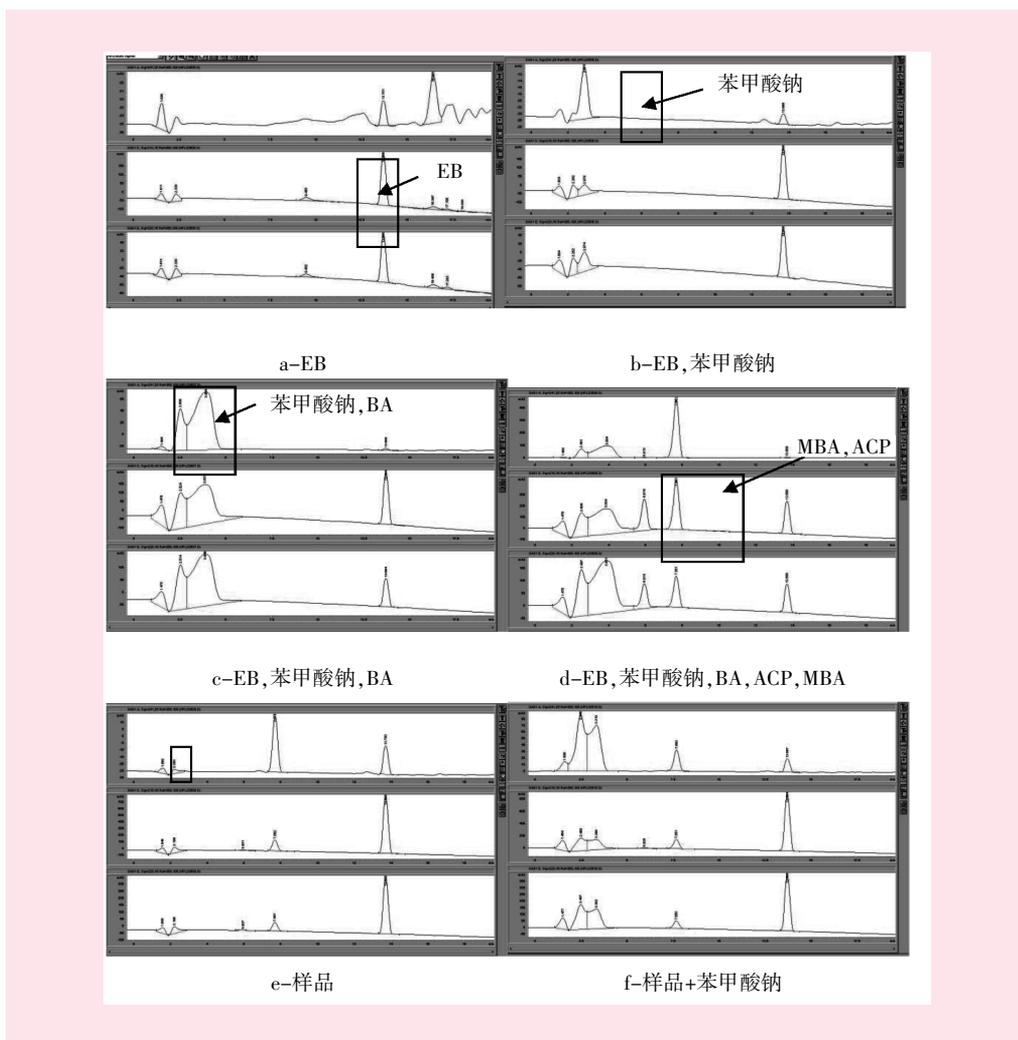


图3 乙苯液相过氧化反应产物中苯甲酸分析高效液相色谱图

注:e, f中所用样品为稳定剂是无水碳酸钠, 转化率为 10%时的产物。

两者之比 EBHP:三苯基磷为 1:1(mol), 考虑到三苯基磷纯度以及受热分解, 为保证 EBHP 完全转化, 一般加入量之比 EBHP:三苯基磷为 1:3。

4. 放置一段时间。由于氧化反应会有少量热放出, 为消除溶液体积变化对测定的影响, 放置一定时间使其恢复到室温, 同时也可保证 EBHP 足够的反应时间。

5. 用溶剂乙苯定容。

6. 用气相色谱仪进行分析。

经气相色谱检测后, 得到 ACP、MBA 的浓度  $C_{ACP}$ 、 $C_{MBA}$ , 然后进行一定的计算即可得到副产物的浓度。

其中, 副产物苯乙酮浓度:

$$C_{ACP} = \frac{25 \times C_A}{V} \quad (3-4)$$

副产物  $\alpha$ -甲基苄醇浓度:

$$C_{MBA} = \frac{25 \times C_M}{V} - C_{EBHP} \quad (3-5)$$

(三) 产物中苯甲酸分析

为了分析液相产物中是否含有 BA (或苯甲酸钠, 与碳酸钠反应生成), 采用了 HPLC 对产物进行了分析。

分析仪器: HP 1100 型高效液相色谱; 二极管阵列检测器 (DAD); HP ChemStation 工作站; 安捷伦 C18 柱。液相色谱的分析条件: 流动相比随时间而变: 0~5min, 超纯水与乙腈体积比 4:1; 5~20min, 超纯水与乙腈体积比 7:3; 流量: 2.0ml/min; 柱温: 45℃; 由于产物中各种物质的特征吸收波长不同, 检测波长采用了 210nm、220nm、240nm 三种不同的波长。试样的典型液相色谱谱图见图 3a、b、c、d。

从图 3(a)中可以确定乙苯的特征保留时间, 从图 3(b)、图 3(c)中可以确定苯甲酸钠和 BA 的特征保留时间。从图 3(d)中可以确定 MBA 和 ACP 的特征保留时间。各物质的保留时间见表 1。

表 1 产物中各物质的特征保留时间

物质	乙苯	苯甲酸钠	苯甲酸	MBA	ACP
特征保留时间 min	13.096	2.870	3.904	5.914	7.651

确定了产物中可能存在的各种物质的保留时间后,从图 3(e)中可以看到,反应样品中含有大量的乙苯,ACP 含量较多(EBHP 易于分解生成 ACP),MBA 含量较少,比较图 3(e)和图 3(f)可以判断样品中未检测出苯甲酸钠(或 BA),可能是实验过程中苯甲酸的生成量极少,低于色谱最低检测值;也可能是苯甲酸在 100°C 迅速升华从而被气体带出系统或粘在管壁上。

#### 四、小结

本文建立了乙苯过氧化制备乙苯过氧化氢时产品的分析方法。主产物 EBHP 选择间接碘量法通过电位滴定进行定量分析。采用三苯基膦对样品进行预处理,使易分解的过氧化物转化为其他物质。对副产物 MBA 和 ACP 则采用气相色谱分析,从而得到 EB 转化率和 EBHP 选择性等指标。其方法简单、准

确,相对误差小,对原有分析方法进行了有效的创新和改进<sup>[5]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] Toribio P P, Campos-Martin J M, Fierro J L G. Liquid-Phase Ethylbenzene Oxidation to Hydroperoxide with Barium Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*[Z]. 2005.
- [2] 顾晓吴,孙伟振,等.乙苯液相过氧化反应的自由基动力学模型研究[J]. *石油化工*, 2010, 39(4):411-416.
- [3] 穆光照. 自由基反应[M]. 北京:高等教育出版社,1985.
- [4] 赛克斯(P·Sykes). 有机化学反应机理指南[M]. 北京:科学出版社,1983.
- [5] 北京化工研究院一室分析组. 乙苯过氧化制备乙苯过氧化氢时产品的色谱分析[J]. *分析化学*, 1973, 2(6):423-425.

[责任编辑:郭群]

## To Improve Analytic Method of Preparing Ethylbenzene Oxidation Peroxide Products by Ethylbenzene Hydrogen

PAN Ya-ni GU Xiao-wu

(Department of Biological and Chemical Engineering, Suzhou Chien-Shiung Institute of Technology, Taicang 215411, China)

**Abstract:** The paper sets out to design a set of ethylbenzene oxidation experiment devices responding to high temperature pressurized condition and improve the analytic methods of their main and by-products. Iodometry is used to analyze the main products of ethylbenzene hydroperoxide, and gas chromatography concentration analysis is made to analyze the concentration of by-product of alpha-methyl benzyl alcohol and phenylethyl ketone. Benzoic acid has not been detected in the products.

**Key words:** Ethylbenzene hydroperoxide; Methyl benzyl alcohol; Phenyl ethyl ketone; analytical method