

酯交换法生产医药级丙二醇及其 产品标准的改进

一、市场及前景

丙二醇（PG）主要被用来生产用于表面涂料和玻璃纤维增强的不饱和聚酯树脂（UPR）。它也可用作防冻剂用于防冻飞行器和在食品中用作冷却剂等。还可用作醇酸树脂的增塑剂、食品添加剂、烟草保湿剂、药物溶剂、墨水添加剂和化妆品等。其中丙二醇用于制造不饱和聚酯树脂占 27%；制食品、药品和化妆品占 20%；制功能流体（防冻液、化冰剂、传热液）占 20%；制液体洗涤剂占 17%；制油漆和涂料占 5%；制烟草保湿剂占 2%；其它用途包括增塑剂占 9%。2006 年 7 月统计全球总产能达到 180.5 万吨。目前全球丙二醇产量在 140 万吨左右，预计该产业将以 3~7% 的速度发展。目前全球丙二醇需求量约为 204 万吨，供需缺口差距很大，但国内丙二醇需求增长缓慢，未来几年表观消费量增长幅度很小。

就目前国内市场来说，随着国内中海壳牌 6 万吨丙二醇项目投产后，丙二醇供应国产化率得到大幅度提高。外资企业例如壳牌、巴斯夫公司也将改变从新加坡出口丙二醇到国内市场的局面。其次，国内丙二醇/碳酸二甲酯装置在生产成本上占有很大优势，在未来几年联产丙二醇产量仍稳定增长，丙二醇供应过剩已初见端倪^①。

1,2-丙二醇根据品质和用途分为医药级和工业级。医药级 1,2-丙二醇广泛用于香精香料、医药、兽药、日化、食品、烟草、饲料等行业，按功能分为两类，一类是直接用作辅料，如在医药行业用作溶媒生产注射液、滴眼液、口服液、消毒液、洗液（搽剂）、软膏等；在日化、烟草行业用作保湿（润）剂。另一类是用作反应原料，生产香精香料环己酮-1,2-丙二醇缩酮、丁酮-1,2-丙二醇缩酮、柠檬醛缩 1,2-丙二醇、香兰丙二醇缩醛、苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛等；生产食品乳化剂丙二醇酯（主要品种有丙二醇单硬脂酸酯、丙二醇单油酸酯、丙二醇单月桂酸酯）。

若以 USP、EP 标准作为医药级 1,2-丙二醇统计口径，2006 年底我国医药级 1,2-丙二醇产能约 5000t/a，2006 年全年实际产量约 3000t，进口量约 25000t，出口量不足 100t。由此估算，2006 年我国医药级 1,2-丙二醇表观消费量约 28000t，对外依存度接近 90%^②。

二、生产方法及其对比

国外生产 1, 2-丙二醇主要通过环氧丙烷水合法生产。反应中还生成二丙二醇和三丙二醇，还有少量碳数较高的甘醇。环氧丙烷与水在 200℃和 0.1MPa 下无催化水合反应丙二醇收率可以达到 90%，所用设备是不锈钢材质；国内主要生产方法是碳酸二甲酯酯交换联产，碳酸丙烯酯和甲醇在 70-80℃,常压下反应，所用设备是碳钢材质，反应条件温和，

丙二醇总收率可以达到 97%。丙二醇生产规模相同时两套装置投资相近，但该工艺可联产出相同规模的碳酸二甲酯，由此可见酯交换法联产工艺的优势。所以近几年酯交换法碳酸二甲酯联产 1，2-丙二醇的生产工艺在国内得到很快发展同时也制约了环氧丙烷水合法的发展。但是该工艺最大的缺点是联产的丙二醇质量不够好，主要是颜色和气味。气味大，使用温度高或放置时间长了颜色变黄，直接影响了在高档树脂和医药领域的应用。

三、我公司医药级丙二醇的开发过程

唐山市朝阳化工总厂是 1996 年国内第一家实现酯交换法工业化生产碳酸二甲酯和 1，2-丙二醇的企业，一直致力于该工艺的技术进步，不仅使工艺更加完善、先进，同时工业化了碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、三光气等碳酸二甲酯的下游产品。

由于我们是国有制企业，从各方面限制了企业的发展，随着 2007 年 10 月国有制的改制，昔日的唐山市朝阳化工总厂已经完全私有化。新的领导、新的机制、新的管理理念使这个多年的老国有企业焕发出勃勃生机，不论是新组建的管理队伍还是员工队伍都出现了企业前所未有的精神风貌，为企业今后的发展奠定了坚实的基础。企业已于 2008 年 4 月 1 日正式恢复生产。

企业虽然有了新的机制，但劣势还是很明显的，如规模

小、设备陈旧、技术落后、人员新操作不熟练等影响了企业的竞争力。鉴于此，我们的战略是进行产品的差异化发展。恢复生产的同时我们进行了大量的技术改进，使经济运行指标达到最优，有效降低生产成本；最重要的就是开发了医药级丙二醇；由于国外对国内丙二醇产品的打压，加上国内丙二醇生产工艺固有的质量问题，致使丙二醇的价格一直低于实际价值，酯交换法工艺处于微利状态。通过以上对工业级、医药级丙二醇的市场分析，我们认为，工业级很快就会供应过剩，而医药级价格高（与工业级差价在 4500 元/吨左右）、长年依赖进口，所以开发医药级丙二醇势在必行。我们通过一个多月的新技术实验，找到了生产医药级丙二醇的最佳工艺指标，生产出的产品合格率 100%，达到无味、色度好、热稳定性好、含量高。经权威药检部门检测，质量达到美国 USP 标准。经制药用户使用，效果很好，完全可以替代进口产品，用于医药和高档树脂。

高等级产品的开发使我们拓展了市场、提高了企业的市场竞争力，可在和同行相同的条件下有更大的盈利能力。所以在目前整个行业都处于微利的情况下，企业进行产品的差异化或下游新产品的开发是企业走出困境的必由之路。

四、工业级 1, 2-丙二醇产品标准的改进

1、原有标准：

唐山市朝阳化工总厂于 1996 年创建了国内同行业酯交

换法生产的 1, 2-丙二醇的企业标准, 几经修订现在执行的是如下标准:

Q/CH03--2003

指标名称	指标		
	优级品	一级品	合格品
1, 2-丙二醇的含量, % \geq	99.8	99.6	99.5
色度 (铂-钴), 号 \leq	10	16	40
折光度 (n_{20}^D)	1.431-1.435	1.426-1.435	1.426-1.435
水份, % \leq	0.08	0.13	0.32
相对密度 (20 $^{\circ}$ C/20 $^{\circ}$ C)	1.037-1.039	1.036-1.039	1.035-1.039
沸程 $^{\circ}$ C	184-190	183-190	182-190

2、存在问题:

为保证质量, 每出一罐产品都要进行色度、水分、含量、沸程的分析, 分析一次沸程最少需要 50 分钟, 直接影响了生产的进度。给生产分析配合带来很大不便。同时我们通过长期的生产分析总结出本标准有以下不足:

首先, 折光度 (n_{20}^D)、相对密度 (20 $^{\circ}$ C/20 $^{\circ}$ C) 两项指标是物理指标, 只要达到标准的含量要求肯定就在范围内, 如果设定, 每次出厂产品必须进行分析, 无谓增加工作量, 所以在标准中没有必要设定;

其次, 主含量的测定方法是气相色谱法、热导检测器、填充柱分析, 具体分析方法为:

仪器型号：安捷伦 1490T

检测器：热导检测器

桥电流：175mA

色谱柱：固定液 15%SE-30+5%PEG20M $\text{Ø}3\text{mm} \times 3\text{m}$

载气流量（氢气）：35mL/min

柱温：150°C

汽化室温度：200°C

检测器温度：180°C

进样量：1 μL

数据处理装置：SEPU3000 色谱工作站

分析方法：面积归一化法

这种分析不是很科学，因为在已知的丙二醇产品中所含成份：1, 2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甲醇、碳酸丙烯酯、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)-2-丙醇、1-(2-甲氧丙氧基)-2-丙醇、2-羟基-2-甲基丙酸、1-(2-甲氧丙氧基)-2-丙醇、N-(二乙基)氨基乙酸乙酯等，在填充柱中得不到有效分离，所以有的杂质不出色谱峰，这样使得分析结果偏离真实值，真实含量越低时偏差越大。

再次，沸程的分析误差太大，并且不能代表物质的真实纯度。在沸程分析中对结果有影响的因素有多种，如室温、实验室所处纬度、当地、当时大气压、精密温度计和辅助温

度计的校准、试验用仪器和试验人员的个人偏差等。即使同一人将同一样品同时做两遍，也很难得到相同的结果。况且，在有了准确的色谱分析数据之后，这一指标显得太多余了。

3、解决方案

首先，确定主含量用气相色谱法、氢火焰离子化检测器、毛细柱分析。具体分析方法为：

仪器型号：上分 1102

检测器：氢火焰离子化检测器

灵敏度：最高灵敏度

色谱柱：固定液 PEG20M 30m x 0.25mm x 0.25 μ m

氢气流量：35mL/min

空气流量：190 mL/min

氮气流量：30 mL/min

分流比：1:45

柱温：150 $^{\circ}$ C

汽化室温度：220 $^{\circ}$ C

检测器温度：220 $^{\circ}$ C

进样量：0.4 μ L

数据处理装置：SEPU3000 色谱工作站

分析方法：面积归一化法

经验证，产品中可能存在的所有成分均能很好地被检测出。

同时我们做了大量分析对比试验，部分对比结果如下表：

1,2-丙二醇各项指标分析对照表

编号	检测项目				
	含量(填充)	含量(毛细)	水分	色度	沸程
1	99.94083	99.45057	0.05	<5	183.8~185.7
2	99.97647	99.57752	0.03	<5	184.0~186.0
3	99.94902	99.28662	0.08	<5	183.5~186.5
4	99.96599	99.65157	0.02	<5	185.0~187.9
5	99.73791	99.24816	0.05	<5	182.7~186.1
6	99.94640	99.39329	0.05	<5	183.7~188.3
7	99.95154	99.41686	0.08	<5	184.5~187.2
8	99.99091	99.31482	0.07	<5	183.7~186.1
9	99.91570	99.36413	0.06	<5	184.4~185.7
10	99.86269	99.46146	0.02	<5	184.2~187.1
11	99.80827	98.99407	0.07	<5	183.4~186.7
12	99.99309	99.57784	0.03	<5	183.6~185.8
13	99.91289	99.61190	0.03	,5	184.3~188.1
14	99.89875	99.42813	0.05	<5	184.0~187.1
15	99.92708	99.45747	0.04	<5	184.1~186.4
16	99.85519.	99.50505	0.04	<5	184.0~186.3

通过我们大量的分析对比试验发现：毛细柱分析含量都比填充柱低，说明填充柱检测杂质不全或不灵敏；沸程的分析结果与填充柱、毛细柱分析结果都不能很好地吻合，说明沸程不能精确地表示所测产品的纯度。

4、 结论

我们通过大量细致的试验、统计工作，得到以上结论。在满足用户使用要求的情况下，经重新备案，我们的 1，2-丙二醇产品企业标准修订为：

Q/CH04-2008

指标名称	指标		
	优级品	一级品	合格品
1,2-丙二醇的含量, % \geq	99.7	99.5	99.0
色度 (铂-钴), 号 \leq	10	16	40
水份, % \leq	0.08	0.13	0.32

通过以上的标准修订工作，简化了标准，节约了资源。不仅解决了生产中分析配合的矛盾，减轻了化验人员的劳动强度，同时也解决了因沸程分析结果偏差大与客户产生歧义的问题。

(以上大量的试验和统计工作由质检科鲍金勇科长完成)

参考资料:

① 2007 年中国丙二醇市场研究报告

北京富奥华美信息咨询有限公司

② 医药级 1, 2-丙二醇发展空间大

慧诚化工投资贸易咨询中心

由于水平有限，不当之处请各位专家批评指正！

唐山朝阳化工有限公司

屈强好

2008 年 6 月 22 日