

·监测与分析·

己二酸装置排放尾气中的 N₂O 测定方法的研究Test Methods for the N₂O in the Tail Gas from Adipic Acid Production Device刘殿丽 李华文 付永良 刘永勇 刘本刚
(中国石化辽阳石化公司 辽阳 111003)

摘要 研究了己二酸装置排放尾气中的 N₂O 的测定方法和条件。建立了气相色谱法、TCD 检测器和 Paropak Q 和 GDx-103 色谱填充柱测定方法。方法的检出下限为 5 mL/m³;线性相关系数为 0.9954。

关键词 己二酸装置排放尾气 N₂O 分析方法

Abstract This paper studied the test methods and conditions for the N₂O in the tail gas from adipic acid production device, and established the test methods, such as gas chromatography, TCD detector and Paropak Q and GDx-103. The lower test limit was 5 mL/m³, and the linearly dependent coefficient was 0.9954.

Key words Exhaust Emissions from Adipic Acid Production Device N₂O Test Method

随着全球工业化的高速发展,对环境的影响也日益加剧。保护环境实现经济建设与环境保护的协调和可持续发展已成为当今经济建设和社会发展的主题。己二酸是重要的石油化工原料,其生产工艺大部分采用环己烷直接氧化法生产己二酸的工艺技术^[1],生产中产生大量的氮氧化物气体经尾气排入大气,包括 NO、NO₂ 和 N₂O。其中 NO、NO₂ 在装置的尾气处理中由水吸收成为硝酸;而 N₂O(简称笑气)是惰性气体,需要特殊的减排工艺技术处理。科学研究表明,N₂O 气体是对地球大气层造成的破坏最为严重的气体之一,它可造成大气的温室效应,也可造成大气臭氧层的破坏,其温室效应是二氧化碳的约 310 倍^[2]。为了保护大气层,必须对己二酸装置排放尾气中的 N₂O 进行分解处理,使它转化成对大气没有破坏的氮气和氧气。N₂O 分解处理的工艺技术复杂,评价 N₂O 分解处理效果的好坏,需要通过对己二酸装置排放尾气减排装置入口和出口(以下简称减排前后)气体中的 N₂O 含量进行监测来实现。目前我国还没有关于己二酸装置排放尾气中 N₂O 分析的国家标准,建立己二酸装置排放尾气中 N₂O 的分析方法,对 N₂O 的分解技术有着非常重要的意义。己二酸装置排放尾气组成复杂,典型的尾气组成理论设计值见表 1。

表 1 己二酸装置排放尾气减排前后组成(设计值)

尾气组分名称	减排前含量/(V/V)	减排后含量/(V/V)
N ₂	47.7	75.9
N ₂ O	38.4	0.045
O ₂	5.6	20.2
Ar	0.5	0.8
CO	0.3	0
CO ₂	6.1	1.6
NO ₂	0.035	0.002
H ₂ O	1.7	1.5

从表 1 的数据看,如何把 N₂O 同其它组分分离定量测定是本文要研究的目标。

1 实验部分

1.1 仪器与操作条件

Agilent 6890 气相色谱仪;热导池检测器,色谱柱采用固定相为 Paropak Q(178 ~ 250 μm)或 GDx-103(150 ~ 178 μm)Φ3 mm × 3 m 的不锈钢填充柱,以氢气做载气,载气流速为 30 mL/min,柱温 40 ℃,进样口温度 120 ℃,检测器温度 110 ℃。

1.2 标准气

1.2.1 定性气体 参照表 1 中减排前设计组分的含量,配制各种组分以氮气为平衡气的单组分气体及混合组分气体,用于定性试验。

1.2.2 N₂O 标准气 以氮气(N₂)为平衡气体,分别配制成常量和微量的 2 个系列浓度的 N₂O 标准

收稿日期:2010-03-05

作者简介:刘殿丽(1964-),女,教授级高级工程师。研究方向:石油化工分析技术。

气体,其 N₂O 的体积含量分别为:

系列 1:1*:5%、2*:15%、3*:30%、4*:40%。

系列 2:5*:1 mL/m³、6*:5 mL/m³、7*:100 mL/m³、8*:200 mL/m³。

2 实验步骤

对减排装置入口处和出口处的尾气样品分别进行测定,选用带有热导池检测器的气相色谱仪,按 1.1 的色谱柱和条件将仪器调至工作状态,用密封注射器分别进 0.5 mL 或 1 mL 含量与样品含量相近的标准气体及尾气样品气体,记录 N₂O 的峰面积值,外标法计算尾气样品气体中 N₂O 的体积百分含量。

3 结果与讨论

3.1 定性试验

根据表 1 中减排前后尾气的组成分析^[3],分别选用了可行的色谱柱:Porapak Q 和 GDX-103 Φ3 mm×3 m 的不锈钢填充柱,测定各种定性标准气体的出峰时间,然后将各种定性混合气体进行分析,试验结果是这两种色谱柱均能将 N₂O 同其它组分充分分离,色谱图见图 1、图 2。

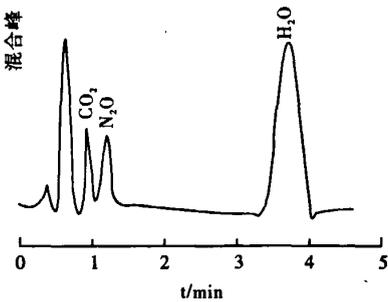


图 1 用 Porapak Q 柱测定尾气中 N₂O 色谱图

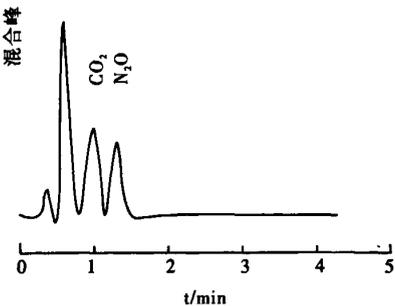


图 2 用 GDX-103 柱测定尾气中 N₂O 色谱图

定性试验结果还证明:图 1 和图 2 中的混合峰为 N₂、O₂、Ar、NO₂ 的混合物,CO 在这两种柱子中残留不出峰。其中水在 GDX-103 柱残留时间较长,但运行 1 h 以后水峰会富集后出峰,引起色谱基线上漂现象,10 min 左右恢复正常。

3.2 线性关系及检测下限的测定

3.2.1 常量 N₂O 的线性关系及检测下限的测定

对系列 1 的 4 个常量 N₂O 标准气体按照 1.1 中色谱条件进行测定,N₂O 峰面积和浓度的线性关系曲线见图 3。

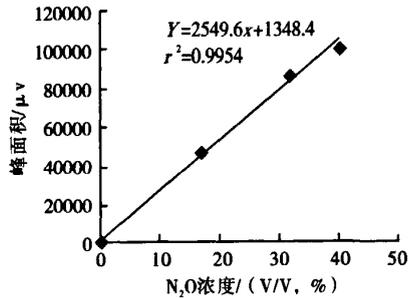


图 3 N₂O 线性关系曲线

图 3 显示其线性测试线性方程的相关系数为 0.9954。

3.2.2 微量 N₂O 检测下限的测定 对系列 2 的 4 个微量 N₂O 标准气体进行检测下限测定,结果见表 2。

表 2 N₂O 含量检测下限试验数据

N ₂ O 含量/mL·m ⁻³	峰面积/μV
1	无显示
5	120
100	2350
200	4821

从表 2 中看出,采用热导检测器气相色谱法对微量 N₂O 的检出下限为 5 mL/m³,可以满足评价分解 N₂O 工艺的要求。

3.3 精密度及准确度实验

按 1.1 所规定的色谱条件,取 N₂O 含量分别为 40% 和 100 mL/m³ 的两个标准气体,分别进行了精密度和准确度实验,结果见表 3、表 4。

表 3 N₂O 含量为 40% 的标准气体的准确度和精密度试验数据

%

测定结果	平均值	真实值	绝对误差	相对误差	标准偏差
39.91 40.24 41.11 40.62 40.83 39.70 40.73 40.78 39.87 40.34	40.41	40.59	-0.18	-0.44	0.475

表 4 N₂O 含量为 100 mL/m³ 的标准气体的准确度和精密度试验数据mL·m⁻³

测定结果	平均值	真实值	绝对误差	相对误差	标准偏差
92 102 98 96 89 101 92 109 98 97	97	100	-3	-3.1%	6

由表 3、表 4 看出误差和标准偏差都在合理范围之内,说明该方法科学可用。

3.4 实际测定数据

中国石油辽阳石化于 2007 年建立了减排装置,2008 年正式投用,用建立的分析方法,对减排装置的进出口尾气进行 N₂O 测定,部分测定结果见表 5。

表 5 己二酸装置排放尾气减排前后 N₂O 含量(实测值)

尾气样品编号 (根据不同日期)	减排前 N ₂ O 含量/% (V/V)	减排后 N ₂ O 含量/mL·m ⁻³ (V/V)
1 [#]	40.24	172
2 [#]	44.38	173
3 [#]	44.02	308
4 [#]	45.56	438
5 [#]	39.24	484
6 [#]	39.54	870
7 [#]	43.15	152
8 [#]	42.06	110

从表 5 看出, N₂O 分解效果非常理想,经过减排后,其尾气中的 N₂O 含量远远小于设计指标。

(上接第 44 页)

清河支流,所在区域的海水质量属于二类区。如按照经济增长优先的原则,营口沿海产业基地要发展,必须向省政府报批修改上述二类功能区划。如近岸海域环境功能区全部变为三、四类功能区,则营口市海域基本为三、四类区,导致海域环境功能急剧降低,不利于海洋环境资源的保护。

营口沿海产业基地一期规划建设 3 座污水处理厂,环评建议在基地中心建设 2.8 km² 的景观湖,污水深度处理后全部回用,不能回用部分送景观湖作为景观用水,避免了调整近岸环境功能区划,同时由于湖泊的景观效应,周边的地价急剧上升,既使得营口沿海产业基地得以发展,又保护了环境,真正实现了环境优化经济增长。

发展是人类普遍关注的首要问题,而环境优化

4 结论

(1) 采用热导池检测器气相色谱法分别进行己二酸装置减排前后的笑气含量的测定,方法科学准确,满足装置设计需要。

(2) 本方法的研究内容为及时、有效的减排 N₂O 气体提供科学依据,对实现经济建设与环境保护的协调和可持续发展具有重要意义,并且由于己二酸在全世界范围的广泛生产,而有着广泛的应用前景。

参考文献

- 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 人民教育出版社出版, 1982: 283.
- 张元理, 康晓琴, 庄克臣, 等. N₂O 减排装置在己二酸生产中的应用[J]. 石油技术与应用, 2009, 27(4): 356-357.
- Yao Rongkui, Yu Zhongju, Xu Xuewu, et al. The method of GC-ECD Measurement of Atmospheric N₂O and its concentration, sources[J]. Environmental Chemistry, 1994, (1): 22.

经济增长则是环境保护的新要求,是迎接环境挑战的新对策。只有实现经济与环境的相互耦合,将环境保护充分融入经济社会发展的全局,才能从根本上实现社会、经济、环境的协调和可持续发展。

参考文献

- 朱京海, 耿晓梅, 方志刚, 沈抚同城化、大气污染控制对策研究及抚顺新钢搬迁案例分析[A]. 第四届环境与发展中国(国际)论坛论文集[C]. 北京: 中国出版集团现代教育出版社, 2009.
- 马忠强. 大连城市群规划环境影响评价实践及环境优化经济增长研究[A]. 沿海城镇连绵带规划与环境[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2009.
- 皮特·巴特尔森. 可持续发展如何发挥作用[A]. 第四届环境与发展中国(国际)论坛论文集[C]. 北京: 中国出版集团现代教育出版社, 2009.