

丙烯酸生产中氧化反应气体新分析方法的改良

张杰, 白东亮, 刘志

(中海油能源发展股份有限公司惠州石化分公司 化验中心, 广东 惠州 516086)

[摘要]通过调整气相色谱温度控制程序、气体采样箱温度以及针对不同组分含量的样品建立不同的测试方法,对丙烯酸生产工艺包中日本化药公司提供的氧化反应气体新分析方法进行改进,提高了分析准确度,也更符合实际生产需要。

[关键词]丙烯酸生产;氧化反应气体分析;气相色谱

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2013)11-0036-02

Improvement of Total Gas Analysis in Acrylic Acid Production

Zhang Jie, Bai Dongliang, Liu Zhi

(Central Lab, CNOOC Energy Technology & Services-Petrochemicals Co., Huizhou 516086, China)

Abstract: Decrease the temperatures of Sampling-Box and modify the parameters of GC could increase the accuracy of total gas analysis in acrylic acid production.

Keywords: acrylic acid; total gas analysis; gas-chromatography;

我司采用的是德国鲁奇公司的丙烯酸生产工艺,既是国内第一家采用该技术的装置,也是世界上采用该工艺的最大的单套装置。其中的氧化过程使用的是日本化药公司的催化剂,氧化反应气体分析(TGA)方案也由化药公司提供。氧化反应气体分析是评价催化剂效率以及各物料转化率的重要手段,也是装置工艺调整的重要依据,因此分析的准确率尤为重要。日本化药公司提供的是该公司最新的分析解决方案,能够分析氧化反应过程中的所有气体组分,但经过实际测试发现,完全依照化药公司的测试方法得出的结果与实际并不相符,因此,通过大量测试研究,对整个测试方案进行了改进,满足了实际生产需要。

1 分析方法简介

上世纪90年代,氧化气体分析的组分包含^[1]:氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、丙烯和丙烷,经过丙烯酸工业多年的发展,现在氧化反应气需要测试除了上述组分外,还需测试:乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛、乙酸、丙酸和丙烯酸。测试使用两台气相色谱仪(GC)串联,采用校正面积归一定量,检测器均为热导检测器(TCD)。

1.1 日本化药公司提供的分析方案

1.1.1 硬件系统(见表1)

表1 气相色谱配置

Tab.1 Parameters of GC

色谱仪	色谱柱	进样口温度/	检测器温度/
GC4000	柱1、柱2: PEG-20M TPA 10% (3 m)Shimalite-TPA	200	250
GC3200	柱3: Poropak Q(2 m); 柱4: Molecular Sieve13X(2.5 m)	\	100

1.1.2 采样箱温度(见表2)

表2 采样箱温度

Tab.2 Temperatures of Sampling-Box

位置	Valve5	Valve6	Cylinder1	Cylinder2
温度/	225	225	240	240

1.1.3 GC柱箱升温程序(见表3)

表3 柱箱温度

Tab.3 Temperatures of of GC

位置	速率/($\cdot \text{min}^{-1}$)	数值/	保持时间/min	运行时间/min
初始值	-	80	16	16
阶升	30	180	75	91

1.1.4 建立校正因子的标气配置(见表4)

表4 标准气体

Tab.4 Temperatures of of GC

组分	CO ₂	C ₂ H ₄	N ₂	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
标气 1%/mol	2.0340	0.2004	95.2324	2.0240	0.3060	0.2032

1.1.5 标准谱图(见图1)

[收稿日期] 2013-03-15

[作者简介] 张杰(1977-),男,陕西人,学士,主要从事化工生产分析测试工作。

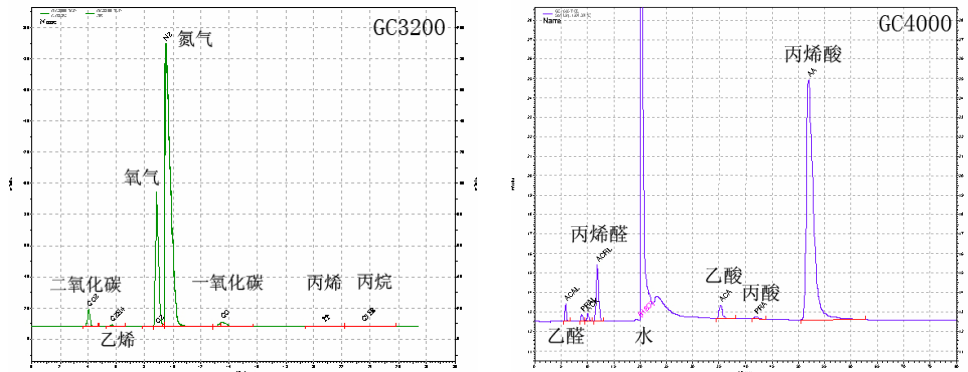


图1 标准谱图
Fig.1 Chromatogram of Standard gas

2 问题及改良

2.1 TGA 系统存在的问题

经过一段时间的测试后发现, 该方案还存在一定的不足。首先是 GC4000 谱图中水的色谱峰峰行较差(见图 1)。其次是在装置

并循环尾气前, 分析一反入口 CO₂ 含量理论值在 0.2 % 左右, 实际值偏高(见表 5), 氧烯比与装置使用流量得到结果相差较大(见表 6)。最后, 色谱分析样品 200 余次后, GC4000 色谱柱便出现明显的柱效流失现象(见表 7)。

表 5 第一反应器入口数据

Tab.5 Data sheet(inlet of the first reactor) %

序号	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	N ₂	CO	PP	C ₃ H ₈
1	0.829	未检出	15.504	75.054	0.04	8.573	未检出
2	0.880	0.003	14.792	76.303	0.033	7.989	未检出
3	0.812	未检出	13.619	71.048	0.042	7.020	未检出

表 6 第一反应器入口氧烯比数据

Tab.6 Rate of Oxygen and Propylene(inlet of the first reactor)

序号	TGA 分析结果	流量计计算结果
1	1.678	1.741
2	1.634	1.741
3	1.712	1.741
4	1.673	1.753
5	1.683	1.744

表 9 保留时间

Tab.9 retention time

组分	原保留时间/min	现保留时间/min	漂移/min
乙醛	6.331	6.867	0.536
丙烯醛	13.348	13.372	0.024
水	20.790	21.979	1.189
乙酸	34.111	35.763	1.652
丙烯酸	48.568	50.631	2.063

表 7 保留时间

Tab.7 Retention time

组分	原保留时间/min	后保留时间/min	漂移/min
乙醛	6.233	10.324	4.091
丙烯醛	13.374	19.315	5.941
水	20.649	24.315	3.666
乙酸	34.089	47.239	13.15
丙烯醛	48.197	75.100	26.903

2.2 方法改良

针对以上问题, 我们对各条件进行调整测试, 逐渐摸索出了最佳测试条件。

首先, 更改 GC4000 柱箱升温程序(见表 8), 提高水分分离效果, 得到好的峰型, 同时增加柱温阶升条件, 保护色谱柱, 避免柱效流失。

表 8 柱箱温度

Tab.8 Temperatures of of GC

位置	速率 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	数值/ 数值/	保持 时间/min	运行 时间/min
初始值	-	80	15	15
阶升 1	20	160	0	19
阶升 2	10	170	80	100
阶升 3	30	60	2	105.7

通过调整, 得到了很好的分离效果(见图 2), 同时, 样品测试 300 余次后, 柱效流失明显减少(见表 9)。

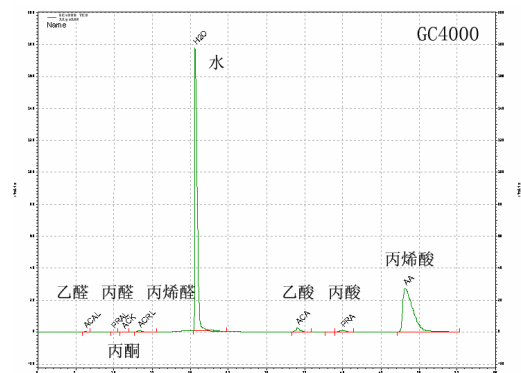


图 2 调整后的谱图

Fig.2 Chromatogram of Standard gas after modify

其次, 降低采样箱原来设置的温度(见表 2)至 180 $^{\circ}\text{C}$, 避免样品在采样箱中继续反应。样品完成后, 将采样箱各温度升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 空气吹扫 2 h, 再降至 180 $^{\circ}\text{C}$, 用氮气吹扫 20 min, 后将采样箱内充满氮气, 检测无 CO₂ 峰后, 方可进行采样。经此处理后, 第一反应器入口的 CO₂ 含量与理论值吻合(见表 10)。

最后, 新增一套组分含量接近于反应器入口组分含量的标气, 再建一个分析方法, 单独用于反应器入口气体分析, 能够提高分析方法的准确性(见表 11)。色谱测出的氧烯比与装置流量计数据吻合(见表 12)。

(下转第 44 页)

由表3可知,水样经氨吹脱后,COD只有少许降低,但经过放电处理一次后,升幅达22.8%,增加放电次数,COD下降和上升并没有第一次放电的升幅高。同样的变化也反映在BOD₅上,但BOD₅的升幅比COD更大,放电一次后,BOD₅升高了59.7%。对于氨氮而言,经过2小时的氨吹脱,氨氮去除率可达41.6%,放电一次可达76.6%。随着放电次数的增加,氨氮去除率可达97.7%。由于TOC的变化幅度很小,可认为是仪器和测量误差造成,故TOC基本上无变化。渗滤液经过加碱吹脱放电后,氨氮的去除率好于只加碱吹脱不放电的处理过程。

4.3 后续生物处理及膜处理结果及分析

将氨吹脱、过滤、放电预处理后的渗滤液进行生物处理和膜处理,由于污泥驯化需较长时间,而且容易死亡以及膜污染造成的膜孔堵塞等问题,生物处理和膜处理数据不全。从已做的几个实验数据来看,接触氧化生物处理COD、TN、NH₃-N的去除率为80%~90%、76%~85%、90%~97%。膜处理对色度的去除率效果好,去除率可达75%,由于经过预处理,渗滤液中的许多杂质被去除,渗滤液的COD绝大部分的由溶解性有机物造成的,故而膜处理对COD去除率不是很高,只有34%。但是膜处理可通过增加膜处理级数、加大膜处理压力以及减小膜孔径等来使得出水效果更好。

接触氧化生物处理直接在底部曝气,在填料上产生上向流,生物膜受到气流冲击、搅动,加速脱落、更新,使生物膜经常保持较高的活性,而且避免堵塞现象的产生。此外,上升气流不断的与填料撞击,使气泡遭到反复切割,粒径减小,增加了气泡与污水的接触面积,提高了氧转移率。

膜处理特点是分离过程中不发生相变化,能量的转化率高,一般不需要投加其它物质,分离和浓缩在常温下同时进行,根据膜的选择透过性和孔径的大小,可将不同粒径的物质分工。许多垃圾填埋场用反渗透法可将渗滤液的容积减少75%~80%,然后再将浓缩液回灌至填埋场。

5 结论

根据上述实验结果和理论探讨分析,得出以下结论:

(1)实验采用的氨吹脱→过滤→脉冲放电预处理→生物处理垃圾渗滤液的新工艺是可行的,工艺对氨氮的去除和废水的可生化性的提高有着重要的工程意义。

(2)曝气吹脱预处理垃圾填埋场渗滤液是有效的、经济的。几种曝气吹脱法中,以射流曝气效果最优,处理效果最好。小试实

验曝气2小时其氨氮去除率为32%。曝气吹脱去除的机理主要由于曝气产生的气泡增大气液界面,加速空气流动,从而导致向空气中的扩散,但要防止氨吹脱造成的环境的二次污染。

(3)空气与污水组成的液混合体放电技术能在连续流动的状态对渗滤液进行处理,脉冲放电能有效地去除水中的氨氮,并提高渗滤液的可生化性。放电采用的喷头使水雾化,加大了气水混合面积,有助于NH₃-N的降低,可减少后续生物处理由于氨过量造成的生物抑制作用。放电产生的非平衡等离子体以及臭氧和紫外线对废水的协同作用,使渗滤液中难降解有机物发生分解而变成易降解的小分子物质,从而在一定的程度上提高了渗滤液的可生化性,有利于后续生物处理及其它处理。

(4)接触氧化生物处理,具有活性污泥法和生物膜法的优点,可有效地去除渗滤液的COD与BOD₅,而无机陶瓷膜处理的高截留率可将渗滤液浓缩,使出水色度和透明度提高。

小试初步研究表明:本工艺具有能有效去除渗滤液中的高浓度氨氮、分解难降解的有机物、耐冲击负荷和处理效果好的特点,但由于实际研究与工程实际有一定差距,小试研究可能与实际情况存在偏差,必须进一步扩大试验规模,对小试成果进行优化,发现并解决存在的问题。

参考文献

- [1]徐亚同. 废水中氮磷的处理[M]. 华东师范大学出版社, 1996.
- [2]国家环境保护局. 生物脱氮技术[M]. 中国环境科学出版社, 1992.
- [3]国家环境保护局. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 中国环境科学出版社, 1997.
- [4]李劲. 脉冲电晕等离子体水处理方法及装置[P]. 中国发明专利公报, 1995年7月5日, 公开号: CN1104609A.
- [5]李劲. 放电等离子体水技术中的放电问题[J]. 高电压技术, 1997, 23(2): 7-12.
- [6]李胜利. 用高压脉冲等离子体处理印染废水的研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 277-283-76.
- [7]黄立维. 脉冲电晕法治理甲苯废气的实验研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 277-28.

(本文文献格式: 钟辉. 高压脉冲放电等离子体技术预处理垃圾渗滤液的应用研究[J]. 广东化工, 2013, 40(11): 41-44)

(上接第17页)

[13]王晗. 针对纳米纤维制备的静电纺丝技术研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2012, 29(1): 78-82.

[14]JUNG Y, MIN S A B. Cartilage regeneration with highly-elastic three-dimensional scaffolds prepared from biodegradable poly(L-lac-tide-co-3-caprolactone)[J]. Biomaterials, 2008, 29: 4630-4636.

[15]Dorgan J R, Lehermeier H J, Palade L-I. Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources[J]. Macromol. Symp., 2001, 175: 55-66.

[16]Anders S, Mikael S. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition[J]. Prog. Polym. Sci., 2002, 27: 1123-1163.

(上接第37页)

表10 调整后一反入口数据

序号	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	N ₂	CO	PP	C ₃ H ₈
1	0.248	未检出	18.419	70.254	0.043	11.037	未检出
2	0.282	未检出	18.312	70.137	0.047	11.222	未检出
3	0.173	未检出	18.396	69.140	0.041	12.250	未检出

表11 新增标准气体

组分	CO ₂	C ₂ H ₄	N ₂	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
标气 2%/mol	0.4993	0.2004	填充气	0.2998	7.9630	0.2032

表12 调整后的氧烯比

序号	1	2	3	4	5
TGA 分析结果	1.726	1.731	1.710	1.715	1.705
流量计计算结果	1.723	1.737	1.735	1.715	1.719

3 小结

我司目前的装置工艺条件在世界上尚属首次,日本化药公司提供的方法不能完全满足实际生产需要,经过我们的改良后,分析数据真实可靠,为指导工艺生产提供了有力保障。

参考文献

- [1]张杰,白东亮,刘志. 丙烯酸氧化反应器气体分析方法的完善[J]. 丙烯酸化工, 1999, 12(3): 29-32.

(本文文献格式: 张杰,白东亮,刘志. 丙烯酸生产中氧化反应气体新分析方法的改良[J]. 广东化工, 2013, 40(11): 36-37)