



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101081999 B

(45) 授权公告日 2011.01.19

(21) 申请号 200610083434.8

(22) 申请日 2006.05.31

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 张月琴 杨海鹰 韩江华

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 徐舒 庞立志

(56) 对比文件

US 5885842 A, 1999.03.23, 摘要.

CN 1646209 A, 2005.07.27, 说明书第 1 页倒
数第 2 段 - 第 2 页第 11 段.

CN 1600409 A, 2005.03.30, 说明书第 2 页倒
数第 1 段 - 第 3 页第 2 段.

JP 特开平 7-332610 A, 1995.12.22, 摘要.
赵洪涛等. 一氧化氮自旋探针的合成和反
应特性. 科学通报 42 19. 1997, 42(19), 2073-
2078.

审查员 王晓明

(51) Int. Cl.

C10G 70/00(2006.01)

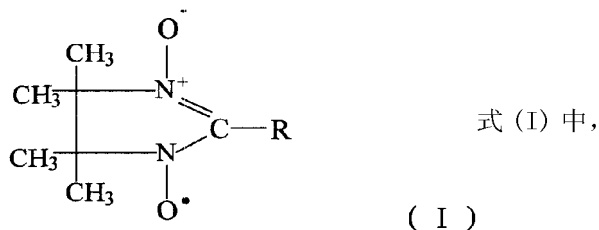
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种选择性氧化烃类气体中 NO 的方法及所
用的氧化管

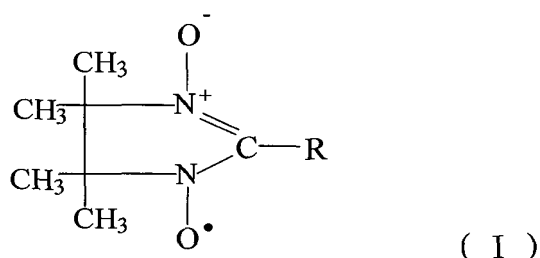
(57) 摘要

一种选择性氧化烃类气体中 NO 的方法,包
括将烃类气体通过表面涂渍式 (I) 所示的氮氧
自由基的无机物层,使烃类气体中的 NO 氧化,



R 选自 C₁~C₆的烷基、C₆~C₈烷芳基、带取代基的
C₆~C₈烷芳基、吡啶基、噻吩基、噻唑或 1,2,4-三
氮唑,所述 C₆~C₈烷芳基的取代基为烷氧基、卤
素原子、硝基、-NR'₂或 -(CH₂)NR'₂,其中 R' 选
自 C₁~C₃的烷基。该方法可有效氧化烃类气体中
的 NO,其它组分不被氧化,可用于测定烃类气体
中 NO 的含量。

1. 一种选择性氧化催化裂解气中NO的方法,包括将催化裂解气通过表面涂渍式(I)所示的氮氧自由基的石英砂层,使催化裂解气中的NO氧化,



式(I)中,R选自C₁~C₆的烷基、苯基、对甲基苯基、邻甲基苯基、对甲氧基苯基、对氯苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对溴苯基、邻溴苯基、间溴苯基、对硝基苯基、邻硝基苯基、间硝基苯基、对N,N-二甲基苯基、吡啶基、噻吩基、噻唑基或1,2,4-三氮唑基。

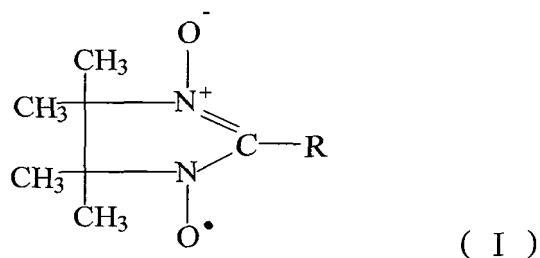
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于所述的石英砂的颗粒直径为4.5~9.0微米。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于氮氧自由基与石英砂的质量比为1:100~8000。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于氮氧自由基与石英砂的质量比为1:150~5000。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于所述的催化裂解气中含12.0~45.0体积%的C₁~C₄的烷烃、20.0~60.0体积%的C₁~C₄的烯烃、0.1~0.8体积%的一氧化碳、0.1~1.0体积%的二氧化碳和0.1~55.0体积%的氮气。

6. 一种选择性氧化催化裂解气中NO的氧化管,包括反应管和填充于管内的表面涂渍式(I)所示的氮氧自由基的石英砂,



式(I)中,R选自C₁~C₆的烷基、苯基、对甲基苯基、邻甲基苯基、对甲氧基苯基、对氯苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对溴苯基、邻溴苯基、间溴苯基、对硝基苯基、邻硝基苯基、间硝基苯基、对N,N-二甲基苯基、吡啶基、噻吩基、噻唑基或1,2,4-三氮唑基。

7. 按照权利要求6所述的氧化管,其特征在于所述的催化裂解气中含12.0~45.0体积%的C₁~C₄的烷烃、20.0~60.0体积%的C₁~C₄的烯烃、0.1~0.8体积%的一氧化碳、0.1~1.0体积%的二氧化碳和0.1~55.0体积%的氮气。

8. 按照权利要求6所述的氧化管,其特征在于氮氧自由基与石英砂的质量比为1:100~8000。

9. 按照权利要求6所述的氧化管,其特征在于反应管为U型或直管型,反应管的材质为玻璃。

10. 一种测定催化裂解气中NO含量的方法,包括将催化裂解气先通入权利要求6所

述的氧化管,再通入由三乙醇胺溶液制得的吸收液中,然后用离子色谱测定吸收液中的 NO_2^- 和 NO_3^- 离子浓度,由 NO_2^- 和 NO_3^- 离子的浓度计算催化裂解气中NO的含量。

11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于所述的三乙醇胺溶液的浓度为0.01~0.5摩尔/升。

12. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于所述的催化裂解气中含12.0~45.0体积%的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷烃、20.0~60.0体积%的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烯烃、0.1~0.8体积%的一氧化碳、0.1~1.0体积%的二氧化碳和0.1~55.0体积%的氮气。

一种选择性氧化烃类气体中 NO 的方法及所用的氧化管

技术领域

[0001] 本发明为一种气体的氧化方法及所用的氧化管,具体地说,是一种选择性氧化烃类气体中 NO 的方法及所用的氧化管。

背景技术

[0002] 近年来,市场对乙烯、丙烯的需求十分强劲,催化裂解气中含有适量的乙烯和丙烯,可以将其提纯利用。但催化裂解气中含有的微量 NO 可能对其后续加工工艺造成负面影响,因此需要确定其中的 NO 含量。目前,尚无确定裂解气中 NO 含量的有效方法。

[0003] 裂解气中 NO 的浓度比较低,一般在 $0.001 \sim 2.0 \mu\text{L/L}$ 之间,难以用仪器直接进行分析。而 NO 在液体溶液中的溶解度比较低,常用的溶液富集分析方法也不能直接使用。通常是将 NO 氧化为 NO_2 ,再用溶液吸收后测定离子浓度,间接获得气体中 NO 的浓度。常用的氧化剂如高锰酸钾、铬酸钾、氧化铬等氧化剂虽然可以将 NO 氧化为 NO_2 ,但由于裂解气中烯烃含量比较高,常高达 30% 以上。使用上述氧化剂时,氧化剂在与 NO 反应的同时也与烯烃反应。而烯烃的含量较之 NO 高出几个数量级,大部分氧化剂被烯烃氧化所消耗,很难确定氧化 NO 的氧化剂用量。实验证明,使用这些氧化剂氧化裂解气中的微量 NO 时,在吸收液达到 NO 可以测定的浓度之前,气样中的烯烃已经将氧化剂消耗完了。因此,难以用常规的氧化剂测定裂解气中的 NO 含量。因而,选择一种在烃类气体中选择性氧化 NO 的方法,对 NO 的准确分析具有重要的意义。

[0004] 赵洪涛. 一氧化氮自旋探针的合成和反应特性. 科学通报, 1997, 42(19): 2073 ~ 2078 设计合成了一系列用于生物体系 NO 检测的咪唑类氮氧自由基,并证明其作为捕捉生物体系产生的 NO 的自旋探针是可行的。该类氮氧自由基结构稳定,不受超氧和羟基等自由基的干扰,可用于生物体系微量 NO 的检测。

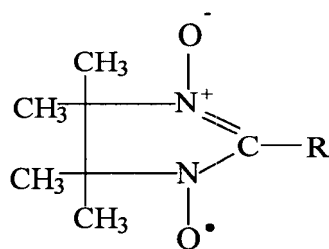
发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种选择性氧化烃类气体中 NO 的方法及所用的氧化管,该法可选择性氧化裂解气中的 NO,而对烃类气体中的其它组分不产生氧化作用。

[0006] 本发明的另一个目的是一种测定烃类气体中 NO 含量的方法,该方法测定快速、简便、准确。

[0007] 本发明提供的选择性氧化烃类气体中 NO 的方法,包括将烃类气体通过表面涂渍式 (I) 所示的氮氧自由基的无机物,使烃类气体中的 NO 氧化,

[0008]



(I)

[0009] 式 (I) 中, R 选自 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、 $C_6 \sim C_8$ 烷芳基、带取代基的 $C_6 \sim C_8$ 烷芳基、吡啶基、噻吩基、噻唑或 1,2,4-三氮唑, 所述 $C_6 \sim C_8$ 烷芳基的取代基为烷氧基、卤素原子、硝基、 $-NR'_2$ 或 $-(CH_2)NR'_2$, 其中 R' 选自 $C_1 \sim C_3$ 的烷基。

[0010] 本发明方法将氮氧自由基类化合物负载在无机物表面制成专用于 NO 的氧化材料, 使得烃类气体通过该氧化材料时, 只氧化其中的 NO, 使其转化成 NO_2 , 烃类气体的烯烃等还原性气体则不被氧化。另外, 本发明提供的氧化管结构简单、便于应用。将烃类气体用本发明氧化材料氧化后的产物用吸收液吸收, 使 NO 氧化生成的 NO_2 转化成相应的离子, 再由离子色谱测定离子的浓度, 取得了较为满意的结果。该方法用于测定烃类气体中的 NO 含量, 操作简便、快速, 结果准确。

附图说明

[0011] 图 1 为以氮气为 NO 稀释气的样品, 用本发明所述氧化材料氧化后所得吸收液的离子色谱图。

[0012] 图 2 为以裂解气为 NO 稀释气的样品, 用本发明所述氧化材料氧化后所得吸收液的离子色谱图。

具体实施方式

[0013] 氮氧自由基化合物是一种含有氧自由基的化合物, 其与 NO 作用生成 NO_2 。基于这种反应原理, 氮氧自由基只与烃类气体中 NO 反应而不与烯烃等其它还原性组分反应。因此, 氮氧自由基可解决在烃类气体中单独氧化 NO 的问题。但将氮氧自由基直接用于烃类气体中 NO 的氧化时, 由于氮氧自由基在水中的溶解度很低, 不能将其制成水溶液置于液体氧化管中使用。如果将氮氧自由基用有机溶剂溶解后置于液体氧化管内使用, 氧化管内的有机溶剂在通入烃类气体时, 随着气体样品的流动挥发很快, 将影响 NO 的后续富集及定量测定结果。因此, 本发明方法将氮氧自由基化合物涂制到对 NO、 NO_2 及烃类各组分均呈惰性的无机物上, 制得负载型的固体氧化材料。用该氧化材料选择性氧化烃类气体中的微量 NO, 使之转化为 NO_2 。再将氧化后气体用吸收液吸收, NO_2 在吸收液中大部分转化为 NO_2^- , 少部分转化为 NO_3^- 。用离子色谱测定 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度, 即可计算出 NO_2 的量, 再由 NO_2 的量计算出烃类气体中的 NO 含量及浓度。

[0014] 本发明方法选用式 (I) 的氮氧自由基化合物, 将其负载在无机物上制成氧化材料。所述氧化材料的制备方法是将式 (I) 所示的氮氧自由基化合物用有机溶剂溶解制成浸渍液, 再用浸渍液浸渍无机物, 浸渍时的液 / 固比为 0.1 ~ 1.5 毫升 / 克。浸渍后使有机溶剂在避光条件下挥发, 即得本发明所述的氧化材料。所述的有机溶剂可为烷烃、烯烃、芳烃、醇、酮或醚, 优选丙酮。使用时将烃类气体通过本发明所述的氧化材料, 即可将烃类气体中

的 NO 氧化成 NO₂, 而其它烃类及还原性气体则不被氧化。

[0015] 本发明所述的氧化材料优选装入氧化管中使用, 因此, 本发明提供的选择性氧化烃类气体中 NO 的氧化管, 包括反应管和填充于管内的表面涂渍式 (I) 所示的氮氧自由基的无机物。

[0016] 所述的反应管形状优选 U 型或直管型, 反应管的材质优选玻璃。

[0017] 本发明提供的测定烃类气体中 NO 含量的方法, 包括将烃类气体先通入本发明所述的氧化管, 再通入由三乙醇胺溶液制得的吸收液中, 然后用离子色谱测定吸收液中的 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 离子的浓度, 由 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 离子的浓度计算烃类气体中 NO 的含量。

[0018] 上述测定烃类气体中 NO 含量的方法中, 烃类气体通过本发明所述的氧化管时, 其中的 NO 被氧化生成 NO₂, NO₂ 被三乙醇胺溶液吸收转化成 NO₂⁻ 和少量 NO₃⁻。用离子色谱测定 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 离子的浓度, 即可计算出生成 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 所需的 NO₂, 该值即为 NO₂ 的测定量。NO₂ 的测定量与 NO₂ 的理论生成量之比为 NO 转化率, NO₂ 的理论生成量由测定过程中经过氧化管的 NO 标准气总体积和其浓度求出。由已知浓度的 NO 测试气体的 NO₂ 的测定量, 可得到 NO 的平均转化率。测定未知气体样品时, 根据 NO 的平均转化率和该种气体的 NO₂ 测定量, 即可求得 NO₂ 的理论生成量, 由 NO₂ 的理论生成量可确定测定气体中的 NO 量, 再由测定气体的体积确定被测气体中的 NO 浓度。

[0019] 上述测定方法中, 三乙醇胺溶液的浓度优选 0.01 ~ 0.5 摩尔 / 升。

[0020] 本发明方法中使用如式 (I) 所示的氮氧自由基化合物为选择性氧化 NO 的氧化剂。式 (I) 中, R 为氮氧自由基化合物的取代基, R 优选 C₆ ~ C₈ 烷芳基、带取代基的 C₆ ~ C₈ 烷芳基、吡啶基、噻吩基、噻唑或 1,2,4-三氮唑。所述的 C₆ ~ C₈ 烷芳基优选苯基; 带取代基的 C₆ ~ C₈ 烷芳基优选对甲基苯基、邻甲基苯基、对甲氧基苯基、对氯苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对溴苯基、邻溴苯基、间溴苯基、对硝基苯基、邻硝基苯基、间硝基苯基或对 N, N-二甲基苯基。

[0021] 本发明所述的氧化材料中的无机物优选石英砂。所述石英砂较为适宜的颗粒直径为 4.5 ~ 9.0 微米。石英砂粒径太大, 比表面积小, 影响氮氧自由基与 NO 的反应, 粒径太小, 烃类气体通过氧化管的阻力将增大, 致使其中的 NO 流速太低, 将延长气体富集采样时间。

[0022] 所述氧化材料中氮氧自由基与无机物的质量比为 1 : 100 ~ 8000, 优选 1 : 150 ~ 5000。在无机物上涂渍的氮氧自由基的量若太多, 多余的氮氧自由基会从无机物中脱落, 导致涂渍不均匀, 涂渍量也不准确; 若氮氧自由基的涂渍量太少, 则不足以在无机物表面涂渍均匀, 将影响氧化材料对 NO 氧化效果, 使 NO 的转化率不稳定, 影响准确定量。

[0023] 本发明方法所述的烃类气体主要为催化裂化过程产生的裂解气, 其中含 12.0 ~ 45.0 体积%的 C₁ ~ C₄ 的烷烃、20.0 ~ 60.0 体积%的 C₁ ~ C₄ 的烯烃、0.1 ~ 0.8 体积%的一氧化碳、0.1 ~ 1.0 体积%的二氧化碳和 0.1 ~ 55.0 体积%的氮气。

[0024] 下面通过实例详细说明本发明, 但本发明并不限于此。

[0025] 实例 1

[0026] (1) 制备本发明所述的 NO 氧化材料。

[0027] 取 4.7 毫克日本东京化成公司生产的 2-苯基-4,4,5,5-四甲基-3-氧化二氢咪唑-1-氧基自由基 (PTIO), 溶解在 10mL 丙酮中配制成浸渍液。将此浸渍液倒入装有 20 克颗粒直径为 4.5 ~ 9.0 微米的石英砂的表面皿内, 搅拌均匀, 在通风橱中避光风干, 制得表

面涂渍有 PTIO 石英砂 A。

[0028] (2) 制备氧化管。

[0029] 将 20 克 (1) 步制得的石英砂 A 倒入 U 型或直型玻璃管中装满, 即制得氧化管。将此氧化管外包上铝箔纸, 存入冷冻室备用。

[0030] 对比例 1

[0031] 制备 KMnO_4 酸性溶液。

[0032] 取 25 克 KMnO_4 稍微加热使其全部溶解于 500 毫升水中, 然后加入 500 毫升浓度为 1.0 摩尔 / 升的硫酸溶液, 混匀, 贮于棕色试剂瓶中。

[0033] 对比例 2

[0034] 制备含有 CrO_3 的氧化管。

[0035] 取 5 克 CrO_3 加 2 毫升水调成糊状, 和 95 克颗粒直径为 4.5 ~ 9 微米的石英砂混合, 搅拌均匀, 倾去多余溶液, 在红外灯下烘干, 制得暗红色的含 CrO_3 的石英砂 B。取 8 克石英砂 B 装入双球氧化管中, 两端用玻璃棉塞紧, 置于干燥器中存放备用。

[0036] 实例 2

[0037] 将实例 1 所述的氧化管出口串接 NO_2 吸收管, 吸收管内为 10 毫升 0.05 摩尔 / 升的三乙醇胺溶液。以 NO 浓度为 $7.3 \mu\text{L/L}$ 的氮气为标准气, 将标准气用氮气稀释得到以氮气为底气的实验气体, 所述底气为除 NO 外的其它气体。将实验气体通过所述的氧化管, 再通过吸收管, 气体中的 NO 通过氧化管时被氮氧自由基氧化, 氧化后产物被吸收液转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 离子, 在吸收液中 90% 以上的 NO 氧化产物被转化为 NO_2^- , 将吸收液用离子色谱分析, 测出其中的 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度, 并由此计算出对应的 NO_2 量。所述吸收液的离子色谱图见图 1, 图 1 表明吸收液谱图仅显示出 NO_2^- 的峰, NO_3^- 的峰未显示。

[0038] 分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的理论量, 离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1, 表 1 中转化率为实际测定的 NO_2 与理论值的质量百分比。

[0039] 实例 3

[0040] 按实例 2 的方法测定实验气中的 NO 量, 不同的是所用的实验气氧化管中放入 10mL 对比例 1 配制的 KMnO_4 酸性溶液。分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的理论量, 离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1。

[0041] 实例 4

[0042] 按实例 2 的方法测定实验气中的 NO 量, 不同的是使用对比例 2 制备的氧化管。分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的理论量, 离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1。

[0043] 由表 1 数据可知, 以 N_2 为实验气底气时, CrO_3 氧化管的氧化效率比较低, 本发明氧化管的氧化效率和 KMnO_4 酸性溶液的氧化效果接近。

[0044] 实例 5

[0045] 将实例 1 所述的氧化管出口串接 NO_2 吸收管, 吸收管内为 10 毫升 0.05 摩尔 / 升的三乙醇胺溶液。以 NO 浓度为 $7.3 \mu\text{L/L}$ 的氮气为标准气, 将标准气用裂解气稀释得到底气为裂解气的实验气体, 将实验气体通过所述的氧化管, 然后再通过吸收管, 用离子色谱测定吸收液中 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度。分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的

理论量,离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1。通入氧化管前、后的裂解气组成见表 2,吸收液离子色谱图见图 2。

[0046] 由表 2 可知,裂解气中的烃类在 NO 被氧化前后的浓度基本没有变化,说明本发明方法所用的氮氧自由基仅与裂解气中的 NO 反应,而不与其它还原性组分反应。表 1 中实例 2 的转化率 59.5% 和实例 5 的转化率 64.4% 相近,其差值在方法允许的误差范围内。图 2 则表明由裂解气为底气的实验气的吸收液谱图中显示存在 NO_2^- 和 NO_3^- 。

[0047] 实例 6

[0048] 按实例 5 的方法测定实验气中的 NO 量,不同的是所用的实验气氧化管中放入 10mL 对比例 1 配制的 KMnO_4 酸性溶液。分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的理论量,离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1。

[0049] 实例 7

[0050] 按实例 5 的方法测定实验气中的 NO 量,不同的是使用对比例 2 制备的氧化管。分析时实验气体的采集量及其中含有的 NO 量、转化成 NO_2 的理论量,离子色谱测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度和其对应的 NO_2 的量见表 1。

[0051] 表 1 数据显示,当实验气底气为催化裂解气时。实验气体通过 KMnO_4 酸性溶液时,氧化管中很快产生大量黑色的 MnO_2 沉淀, NO 转化率只有 11.4%;当实验气通过 CrO_3 氧化管时,管内的 CrO_3 由原来的暗红色很快变为浅绿色,测定的 NO 转化率比以 N_2 为实验气底气的情况更低,以致在相同条件下离子色谱都无法检出三乙醇胺溶液中的目标离子;而实验气通过本发明氧化管后,测得的转化率与底气为 N_2 的实验气转化率基本一致,说明本发明方法更适于测定烃类气体中的 NO 含量。

[0052] 实例 8 ~ 12

[0053] 以下实例考察 PTIO 涂渍量对 NO 测定结果的影响。

[0054] (1) 制备本发明所述的 NO 氧化材料

[0055] 取一定量的 PTIO,溶解在 10mL 丙酮中配制成浸渍液。将此浸渍液倒入装有 7.5 克颗粒直径为 4.5 ~ 9.0 微米的石英砂的表面皿内,搅拌均匀,在通风橱中避光风干,制得表面涂渍 PTIO 的石英砂。

[0056] 将上述表面涂渍 PTIO 的石英砂装入长 28cm、外径 8mm 的 U 型管 ($\phi 8\text{U}$ 型管) 内,制得氧化管。

[0057] (2) 考察 NO 的氧化结果

[0058] 将 (1) 步制得的氧化管出口串接 NO_2 吸收管,吸收管内为 10 毫升 0.05 摩尔 / 升的三乙醇胺溶液。将 NO 浓度为 $7.3 \mu\text{L/L}$ 的氮气以 50mL/min 的流速通过氧化管,然后再通过吸收管,气体中的 NO 通过氧化管时被氮氧自由基氧化,氧化后产物被吸收液转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 离子,在吸收液中 90% 以上的 NO 氧化产物被转化为 NO_2^- ,将吸收液用离子色谱分析,测出其中的 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度。

[0059] 各实例制备氧化管时所用 PTIO 量、PTIO 与石英砂的质量比、测试时采集的气体量及测定结果见表 3。由表 3 可知,各实例所用的氧化材料对 NO 的转化率的差别不大,因此,所制得的氧化材料均可用于气体中 NO 的检测。

[0060] 表 1

[0061]

实例号	氧化物	底气	采集样品				测定结果			
			体积, L	浓度, uL/L	NO, ug	*NO ₂ , ug	NO ₂ ⁻ , ug/mL	**NO ₃ ⁻ , ug/mL	NO ₂ , ug	转化 率,%
2	PTIO	N ₂	6.38	0.798	6.815	10.450	0.622	-	6.217	59.5
3	KMnO ₄	N ₂	7.33	0.926	9.087	13.933	0.931	-	9.314	66.9
4	CrO ₃	N ₂	8.37	0.811	9.087	13.933	0.245	0.128	3.405	24.4
5	PTIO	裂解 气	6.71	0.758	6.815	10.450	0.569	0.140	6.735	64.4
6	KMnO ₄	裂解 气	22.41	0.886	26.578	40.753	0.464	-	4.641	11.4
7	CrO ₃	裂解 气	8.24	0.823	9.087	13.933	-	-	-	-

[0062] * 为采集样品中所含 NO 转化成 NO₂ 的理论值。

[0063] ** 在 NO₃⁻ 的离子色谱测定中, 由于 TEA 溶液和 NO₂ 的反应中 90% 生成了 NO₂⁻, 而 NO₃⁻ 只有 10%, 因此溶液中 NO₃⁻ 浓度比较低, - 表示 NO₃⁻ 的浓度值在离子色谱测定的检出限以下。

[0064] 表 2

成分	含量, 体积%	
	通入氧化管前	通入氧化管后
正丁烯	0.356	0.358
1, 3 丁二烯	0.106	0.103
反丁烯	0.318	0.318
异丁烯	0.254	0.255
顺丁烯	0.476	0.473
乙炔	0.492	0.492
正丁烷	0.292	0.290
异丁烷	0.503	0.510
[0065] 丙烯	6.09	6.09
乙烷	2.61	2.58
丙炔	0.155	0.155
丙二烯	0.250	0.252
丙烷	0.618	0.614
乙烯	15.9	15.8
甲烷	10.4	10.5
氢	7.99	7.82
一氧化碳	0.103	0.101
二氧化碳	0.252	0.255
氮气	52.835	53.034

[0066] 表 3

[0067]

实例号	PTIO 用量, mg	PTIO/石英砂, g/g	采集样品			测定结果			
			体积, L	NO 含量, ug	NO ₂ 理论量, ug	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ 测定量, ug	转化率, %
8	45.39	1:166	2.37	21.258	32.595	2.287	0.350	25.471	78.1
9	16.30	1:498	2.30	20.630	31.633	2.335	0.275	25.390	80.3
10	7.67	1:994	3.18	28.523	43.735	3.054	0.317	32.885	75.2
11	3.83	1:1851	3.52	31.573	48.412	3.105	0.302	33.295	68.8
12	1.71	1:4664	2.98	26.729	40.985	2.869	0.289	30.836	75.2

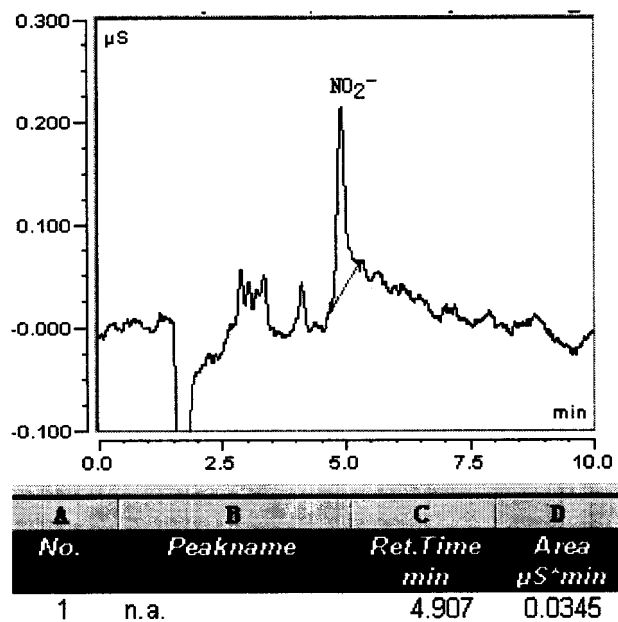


图 1

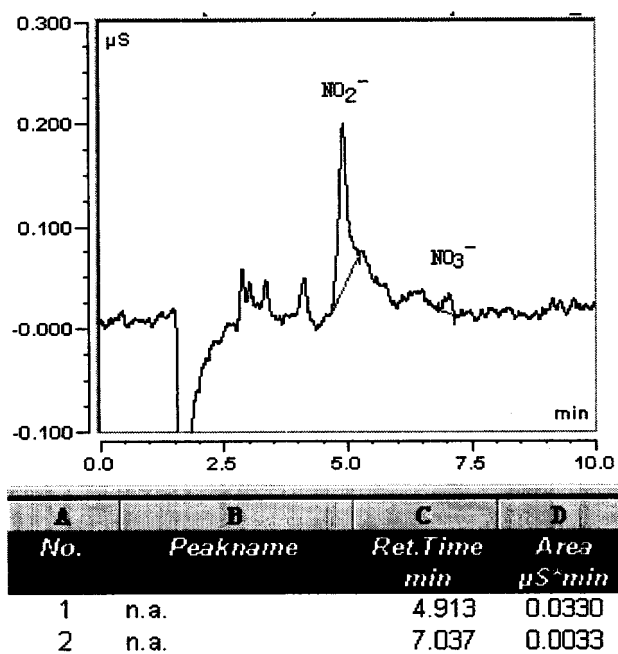


图 2