



(21) 申请号 201210319566. 1

(22) 申请日 2012. 09. 03

(73) 专利权人 绍兴汉青环保科技有限公司

地址 312081 浙江省绍兴市绍兴县柯桥金柯  
桥大道 2998 号绍兴轻纺贸易中心 7 幢  
2055 室

(72) 发明人 徐海波 王献忠 谢刚

(51) Int. Cl.

G01N 30/02 (2006. 01)

G01N 30/06 (2006. 01)

审查员 黎作佳

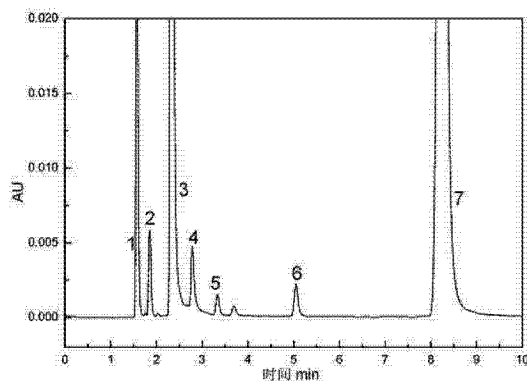
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种PTA生产装置气体中有机物的气相色谱分析方法

(57) 摘要

本发明公开了一种PTA生产装置气体中有机物组份进行气相色谱分析的方法,属于分析化学技术领域。该方法包括保真取样方法、气相色谱分析方法。本发明实现了对PTA装置中气体有机物的快速分析,其流程简单、准确度高,对于生产控制和环保检测有较大的意义。



1. 一种 PTA 生产装置气体中有机物的气相色谱分析方法,其特征在于步骤如下:

(1) 将 PTA 装置气体取样阀打开,经取样管路取样至气体取样袋并置换 5 次,取样管路材质为聚四氟乙烯,取样袋材质为聚全氟乙丙烯 FEP;

(2) 用气相色谱进样针扎入气体取样袋的针头取样器中,置换 10 次,定量取 200  $\mu$  L 气体,快速进样气相色谱分析。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 PTA 生产装置气体中有机物的气相色谱分析方法,其特征在于所述步骤(2)中的气相色谱的色谱柱为大口径毛细管柱,进样器为柱头进样器。

## 一种 PTA 生产装置气体中有机物的气相色谱分析方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 PTA 装置气体中有机物的气体色谱分析方法,属于分析化学技术领域。

### 背景技术

[0002] 精对苯二甲酸(简称 PTA)是生产聚酯的重要原料,目前主要采用对二甲苯空气氧化法生产。该方法是在对二甲苯氧化反应器中,将原料对二甲苯溶解在含有催化剂醋酸钴、醋酸锰和溴化氢的醋酸-水溶剂中,通入空气或富氧进行氧化,生成固体产物对苯二甲酸。氧化反应器顶部出气中含有大量的水、氮气、未反应的氧气,以及少量的对二甲苯、苯、醋酸甲酯、溴甲烷以及 CO 和 CO<sub>2</sub>。该气体经过处理后除去其中的大部分有机物后排向大气。

[0003] 目前国内对 PTA 尾气中有机物检测有文献报道采用气相色谱法检测,如《PTA 装置氧化尾气中有机组分分析》(聚酯工业,2005,18(3),23~24),《毛细管气相色谱法分析精对苯二甲酸装置氧化单元尾气中的有机组分》(河南化工,2005,22,32~34),上两篇文献中提到的方法均是用分流进样,样品绝大部分被分流掉,仅有少部分进入色谱柱,因此其对低浓度气体样品检测误差增大,同时受分流进样的不确定性影响,其重现性差,对操作人员要求高;而且发明人发现取样过程中取样管路和取样袋材质对取样准确有较大影响,橡胶管路或不锈钢管路均对有机物有不同程度的吸附,造成样品的失真,经过筛选最终确定取样管路为聚四氟乙烯管,取样袋材质为取全氟乙丙烯 FEP,保证了样品的真实性;分析方法改用柱头进样器,样品全部引入大口径毛细管色谱柱,提高了检测限,重复性好,准确度高,同时测量范围宽,对装置中高浓度有机物的气体和排出装置的低浓度气体均能准确检测。

[0004] 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种 PTA 生产装置气体中有机物的气相色谱分析方法。

[0006] 本发明通过以下两个步骤实现的:

[0007] (1) 将 PTA 装置气体取样阀打开,经取样管路取样至气体取样袋并置换 5 次;

[0008] (2) 用气相色谱进样针扎入气体取样袋的针头取样器中,置换 10 次,定量取 200  $\mu$  L 取气体,快速进样气相色谱分析。

[0009] 步骤 (1) 所述的气体取样管路材质为聚四氟乙烯,取样袋材质为聚全氟乙丙烯 FEP。

[0010] 步骤 (2) 所述气相色谱分析条件为:进样口温度 200 $^{\circ}$ C;柱温 50~120 $^{\circ}$ C;检测器温度 250 $^{\circ}$ C;载气 N<sub>2</sub>;载气流量 4.0ml/min。

[0011] 步骤 (2) 所述气相色谱的色谱柱为大口径毛细管柱,进样器为柱头进样器。

### 附图说明

[0012] 图 1 PTA 装置中间气体的气相色谱分析谱图。

[0013] 图 2 PTA 装置尾气的气相色谱分析谱图。

### 具体实施方式

[0014] 下面结合具体实例对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0015] 实施例 1

[0016] 采用美国瓦里安公司的 CP3800 气相色谱仪,配置 1041 柱头进样器和 FID 氢火焰检测器,色谱柱为 CP-WAX 58 FFAP CB(30m×0.53mm×1.0 μm),载气为 N<sub>2</sub>,流速为 4ml/min,进样器温度 200℃,柱温为 60℃。

[0017] 分别配制七种组份的标准气:甲烷 10~300mg/m<sup>3</sup>、溴甲烷 10~500mg/m<sup>3</sup>,甲酸甲酯 10~100 mg/m<sup>3</sup>,醋酸甲酯 10 ~ 5000mg/m<sup>3</sup>,苯 10 ~ 200mg/m<sup>3</sup>,甲苯 10 ~ 400mg/m<sup>3</sup>,对二甲苯 10~1000mg/m<sup>3</sup>,并绘制出工作曲线。

[0018] 从各组份工作曲线的浓度中选择一个标准浓度点,测定其回收率及标准偏差,结果如表 1~表 7 所示:

[0019] 表 1 甲烷

[0020]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5	6
测定值(mg/m <sup>3</sup> )	20.5	20.8	20.7	21.2	20.6	20.9
平均值(mg/m <sup>3</sup> )	20.8					
标准值(mg/m <sup>3</sup> )	21.1					
回收率(%)	97.2	98.6	98.1	100.5	97.6	99.1
平均回收率(%)	98.5					
RSD(%)	1.2					

[0021] 表 2 溴甲烷

[0022]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5	6
测定值(mg/m <sup>3</sup> )	55.3	55.9	56.5	55.7	55.6	55.8
平均值(mg/m <sup>3</sup> )	55.8					
标准值(mg/m <sup>3</sup> )	56.1					
回收率(%)	98.6	99.6	100.7	99.3	99.1	99.5
平均回收率(%)	99.5					
RSD(%)	0.7					

[0023] 表 3 甲酸甲酯

[0024]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5	6
测定值(mg/m <sup>3</sup> )	41.3	41.7	41.5	41.6	41.2	41
平均值(mg/m <sup>3</sup> )	41.4					
标准值(mg/m <sup>3</sup> )	42.2					
回收率(%)	97.9	98.8	98.3	98.6	97.6	97.2
平均回收率(%)	98.1					
RSD(%)	0.6					

[0025] 表 4 醋酸甲酯

[0026]

序 号因素	1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/m <sup>3</sup> )	998	1050	1020	1030	990	995
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	1013.8					
标准值 (mg/m <sup>3</sup> )	1010					
回收率 (%)	98.8	104.0	101.0	102.0	98.0	98.5
平均回收率 (%)	100.4					
RSD (%)	2.3					

[0027] 表 5 苯

[0028]

序号 因素	1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/m <sup>3</sup> )	32.8	33.1	33.2	33.4	33	33.1
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	33.1					
标准值 (mg/m <sup>3</sup> )	33.5					
回收率 (%)	97.9	98.8	99.1	99.7	98.5	98.8
平均回收率 (%)	98.8					
RSD (%)	0.6					

[0029] 表 6 甲苯

[0030]

序号 因素	1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/m <sup>3</sup> )	80.5	81.1	81.3	81.7	81.4	81.5
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	81.3					
标准值 (mg/m <sup>3</sup> )	82.2					
回收率 (%)	97.9	98.7	98.9	99.4	99.0	99.1
平均回收率 (%)	98.8					
RSD (%)	0.5					

[0031] 表 7 对二甲苯

[0032]

序 号因素	1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/m <sup>3</sup> )	153	149	151	156	153	150
平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	152.0					
标准值 (mg/m <sup>3</sup> )	155					
回收率 (%)	98.7	96.1	97.4	100.6	98.7	96.8
平均回收率 (%)	98.1					
RSD (%)	1.7					

[0033] 试验结果表明,六次测得的浓度与标准值相比,甲烷的 RSD 为 1.2%,平均回收率为

98.5% ;溴甲烷的 RSD 为 0.7%,平均回收率为 99.5% ;甲酸甲酯的 RSD 为 0.6%,平均回收率为 98.1% ;醋酸甲酯的 RSD 为 2.3%,平均回收率为 100.4% ;苯的 RSD 为 0.6%,平均回收率为 98.8% ;甲苯的 RSD 为 0.5%,平均回收率为 98.8% ;对二甲苯的 RSD 为 1.7%,平均回收率为 98.1%。各组份的最低检测浓度能达 2mg/m<sup>3</sup>,完全满足工艺检测的要求。

[0034] 实施例 2 :分析 PTA 装置中间气体的有机物浓度

[0035] 测定目的 :取 PTA 装置中间气体样品进行检测,进而检验方法的可靠性

[0036] 样品来源 :PTA 装置中间气体

[0037] 实验步骤 :用 500ml FEP 取样袋取得气体样品,用 1000  $\mu$  L 气体进样针取样 200  $\mu$  L,快速进样

[0038] 计算方法 :使用标准气体进行面积外标法

[0039] 测定结果见图 1,图 1 中自左起的峰依次为 :1 一甲烷、2 一溴甲烷、3 一醋酸甲酯、4 一甲醇、5 一苯、6 一甲苯、7 一对二甲苯。

[0040] 实施例 3 :分析 PTA 装置尾气的有机物浓度

[0041] 测定目的 :取 PTA 装置尾气样品进行检测,进而检验方法的可靠性

[0042] 样品来源 :PTA 装置尾气

[0043] 实验步骤 :用 500ml FEP 取样袋取得气体样品,用 1000  $\mu$  L 气体进样针取样 200  $\mu$  L,快速进样

[0044] 计算方法 :使用标准气体进行面积外标法

[0045] 测定结果见图 2,图 2 中自左起的峰依次为 :1 一甲烷、2 一溴甲烷、3 一醋酸甲酯、4 一甲醇、5 一对二甲苯。

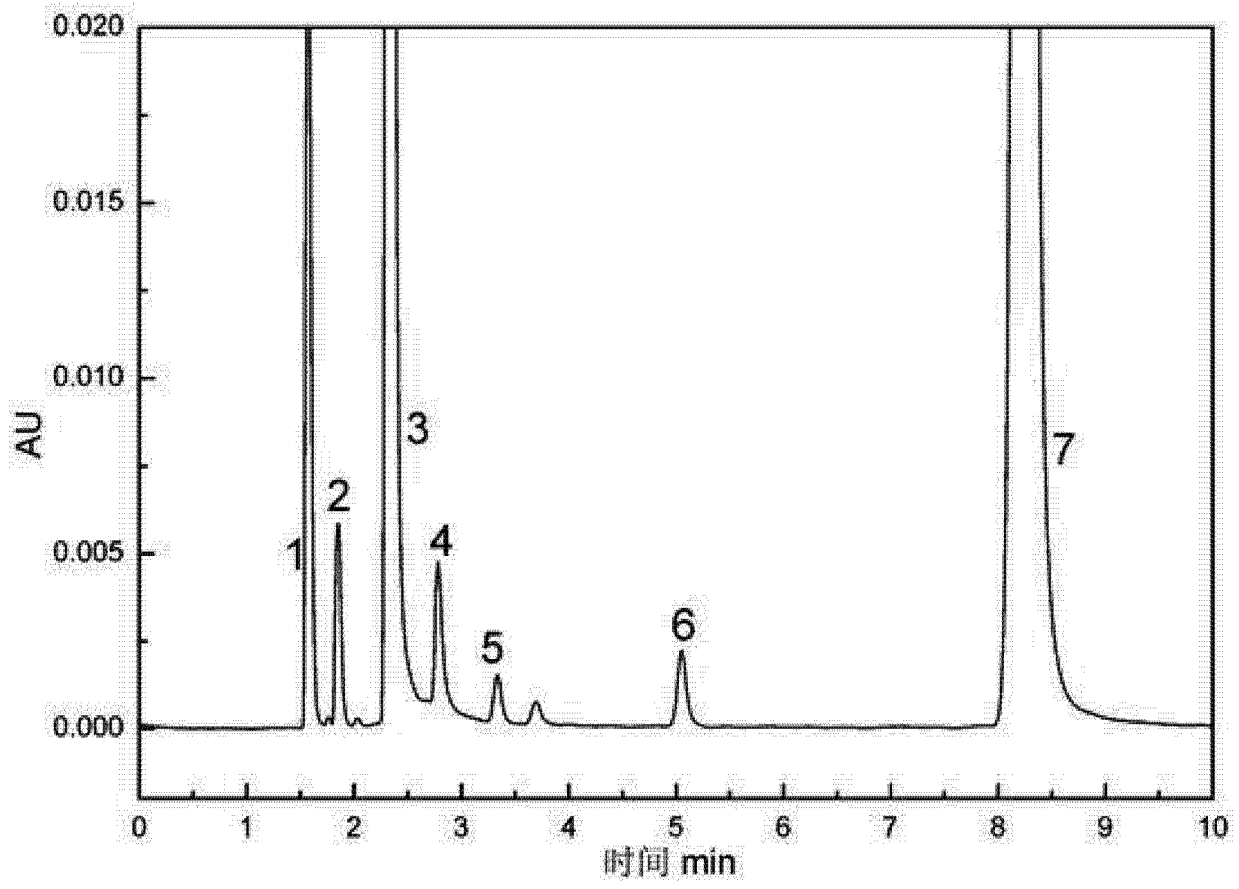


图 1

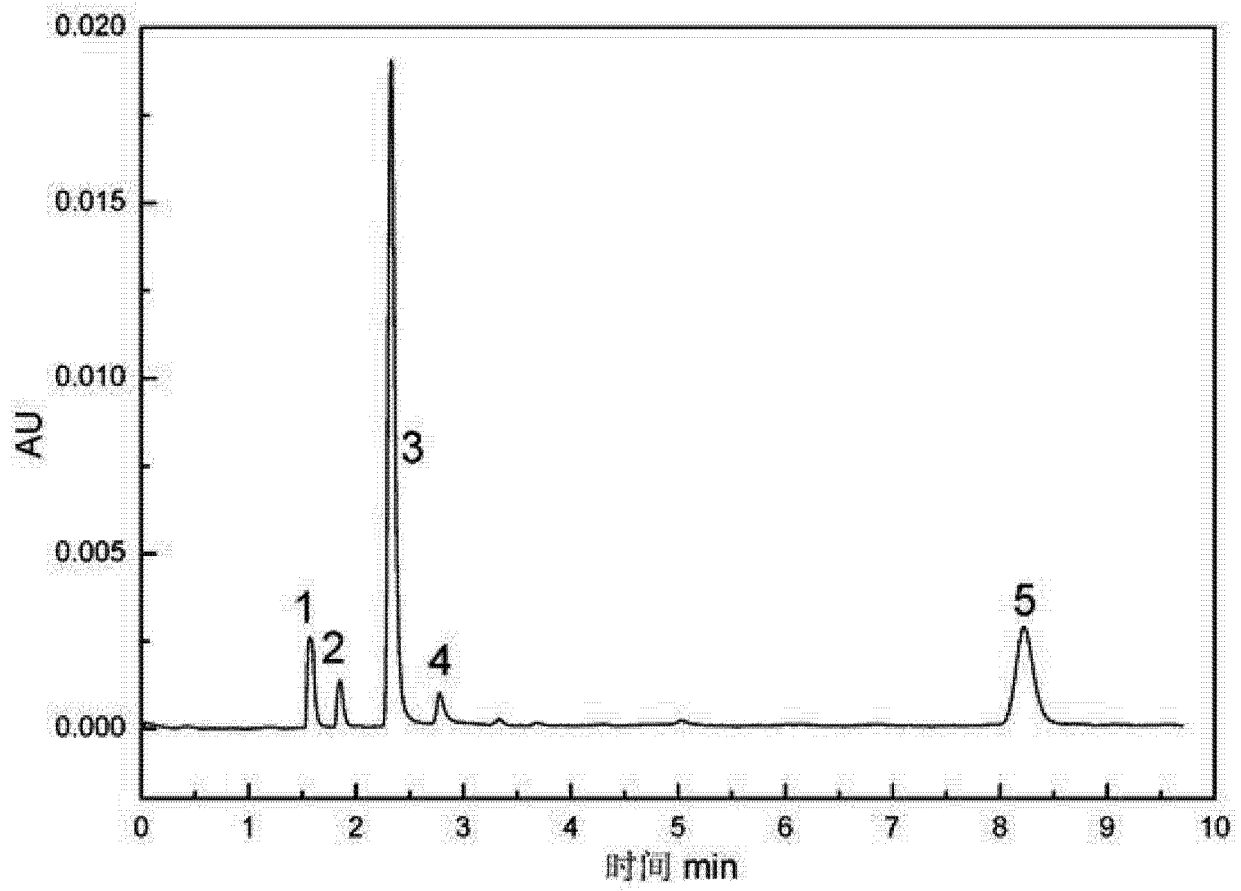


图 2