

# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX—XXXX

## 精己二酸行业氧化亚氮减排技术指南

Technical guildline for nitrous oxide emission reduction in pure adipic acid industry

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出并归口。

本文件起草单位：重庆华峰化工有限公司等

本文件主要起草人：

# 精己二酸行业氧化亚氮减排技术指南

## 1 范围

本文件提供了精己二酸行业氧化亚氮减排的工艺及设备、监测设备及数据要求、检测方法、减排效果评估。

本文件适用于以环己烷法或环己烯法生产精己二酸产品的生产企业采用催化分解法对氧化亚氮尾气的减排治理，也同样适用于氧化亚氮气体生产企业对该尾气的资源化利用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 14600 电子工业用气体 氧化亚氮  
GB 31571 石油化学工业污染物排放标准  
GB/T 31587 蜂窝式烟气脱硝催化剂  
GB/T 32151.10 碳排放核算与报告要求 第10部分：化工生产企业  
GB/T 34060 蒸汽热量计算方法  
HJ 75-2017 固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范  
HJ 76 固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法  
ISO 21258 固定源排放 一氧化二氮（N<sub>2</sub>O）的质量浓度的测定 参考方法：非色散红外法  
(Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N<sub>2</sub>O) —Reference method: Non-dispersive infrared method)

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**氧化亚氮** nitrous oxide

俗称笑气，化学品名称是一氧化二氮，本文件所称的氧化亚氮气体是精己二酸生产过程中的含有一定量的氧化亚氮混合气体。

### 3.2

#### 环己烷法 cyclohexane method

苯完全加氢生产环己烷，环己烷氧化生产环己醇和环己酮的混合物（简称KA油）；再由KA油与稀硝酸氧化生产精己二酸的方法。

### 3.3

#### 环己烯法 cyclohexene method

苯部分加氢生产环己烯，环己烯水合生产环己醇；再由环己醇与稀硝酸氧化生产精己二酸的方法。

### 3.4

#### 原料气 feed gas

在硝酸氧化法制备精己二酸生产过程中，经尾气吸收塔系统处理，汇集得到的含有氧化亚氮的混合气体。

### 3.5

#### 过程气 process gas

为满足后续工序的催化分解需要，对原料气进行压缩空气稀释后得到的混合气体；为满足后续工序的资源化利用需要，对原料气进行洗涤后得到的混合气体。

### 3.6

#### 选择性催化还原反应器 selective catalytic reduction reactor（简称SCR反应器）

在催化剂的作用下，利用还原剂 $\text{NH}_3$ 有选择性地与尾气中的 $\text{NO}_x$ 反应，生成无污染的 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

## 4 氧化亚氮减排工艺及设备

### 4.1 总则

4.1.1 企业可根据减排技术要求、项目投资、工程占地、技术经济性等因素综合分析，并结合企业的实际情况选择减排工艺。

4.1.2 遵循生产过程的全流程控制，在满足技术的经济性、安全的可靠性的前提下进行氧化亚氮的减排。

4.1.3 企业可根据精己二酸生产工艺采取使用高效催化剂（如钒、铜催化剂等）、控制反应温度、使用稀硝酸、控制环己酮/环己醇与硝酸的摩尔比、分阶段氧化等措施减少生产过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 的生成。

- 4.1.4 减排技术不仅局限于本文件所述方法，企业可根据实际情况开发新技术、新方法。
- 4.1.5 减排后的尾气排放应满足相关环保要求。

4.2 减排工艺

4.2.1 催化分解减排

4.2.1.1 工艺简述

原料气与空气混合，形成氧化亚氮含量8 %~15 %的过程气。过程气经加热（开车时电加热，其他时候通过气气换热）达到催化剂活化温度后进入催化剂床层，在催化剂的作用下分解为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>，含有N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>等高温混合气经换热后与一定浓度的NH<sub>3</sub>混合一同进入SCR脱硝反应器，在催化剂的作用下尾气中的NO<sub>2</sub>、NO反应生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，高温气体宜进行热量回收，副产蒸汽或通过其他方式充分利用其热能，氮氧化物处理达标后高空排放。工艺示意图见图1。

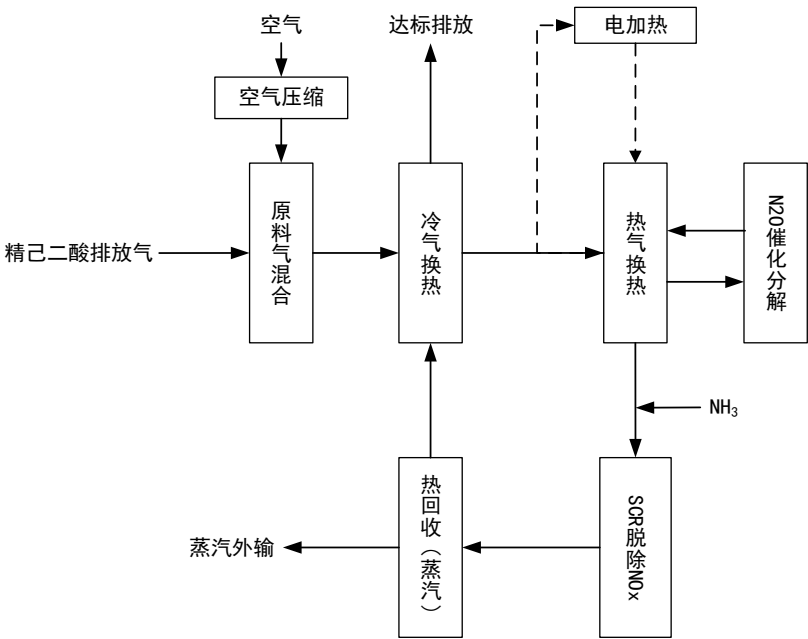


图1 催化分解工艺示意图

4.2.1.2 过程控制

- 4.2.1.2.1 对原料气中氧化亚氮的浓度进行监测，宜控制在 25 %~55 %。
- 4.2.1.2.2 对过程气中氧化亚氮浓度进行监测，宜控制在 8 %~15 %。
- 4.2.1.2.3 根据催化剂活化温度，进入分解反应器温度可控制在 350 °C~550 °C，出分解反应器温度可控制在 600 °C~1000 °C。
- 4.2.1.2.4 气体换热达到 SCR 反应器脱硝催化剂的反应温度后进入 SCR 反应器进行氮氧化物的处理，应保证尾气中氮氧化物的排放浓度满足 GB 31571 或地方标准的要求。

4.2.1.2.5 经过热回收，尾气的排放温度宜控制在 60 °C 以下再进行排放。

#### 4.2.1.3 催化剂要求

氧化亚氮减排所用的分解催化剂的主要参数计算方法见附录A，其主要技术参数要求应满足如下：

- 在催化剂的使用周期内，氧化亚氮的分解率不低于 90 %，采用加权平均法计算；
- 催化剂强度不低于 60 N/cm；
- 催化剂的磨耗率小于 5 %；
- 催化剂床层压降不超过 80 kPa。

#### 4.2.1.4 设备要求

##### 4.2.1.4.1 电加热器

4.2.1.4.1.1 电加热器用于在装置开车（具体视运行工况）时对过程气加热或在催化剂使用后期发生衰减时对过程气的辅助加热，其加热功率应能实现 0~100 %变频可调。

4.2.1.4.1.2 因电加热器功率较大，为防止其工作时烧坏加热电阻，在启动电加热器前确保风量达到其最小设计值，同时启动时将电加热器功率调至最低。

##### 4.2.1.4.2 N<sub>2</sub>O 催化分解反应器

4.2.1.4.2.1 宜采取措施防止反应器主体结构过热。

4.2.1.4.2.2 反应器内部铺装的催化剂应保证密封性能好，避免气体短路和催化剂泄漏，在催化剂上部及下部有专用材料作为支撑，防止催化剂被气流带走而损失。

##### 4.2.1.4.3 SCR 反应器

4.2.1.4.3.1 SCR 反应器宜采用立式反应容器，内部设置双层格栅，满足催化剂铺填要求，进口设置气体均布器，使气体与催化剂充分接触，提高反应转换率。

4.2.1.4.3.2 SCR 反应器内部宜填装蜂窝状脱硝催化剂，催化剂宜满足 GB/T 31587 的要求。

#### 4.2.2 资源化利用

##### 4.2.2.1 工艺简述

精己二酸生产尾气经水洗除去酸水、NO、NO<sub>2</sub>后，经脱盐水洗涤得到过程气，原料气经压缩机加压分离器除去水分后进入净化系统，经脱碳吸附塔用N-甲基二乙醇胺溶液（MDEA溶液）除去大部分CO<sub>2</sub>，然后MDEA溶液进入再生塔加热再生循环使用。过程气经洗涤塔除去剩余的CO<sub>2</sub>，然后进入装有多级分子筛的干燥塔脱去气体中的水分，进入液化精馏提纯工序，采用多级精馏除去液体中的轻组分和重组分，最后在精馏塔出口得到高纯液化的成品气进入成品储罐。工艺示意图见图2。

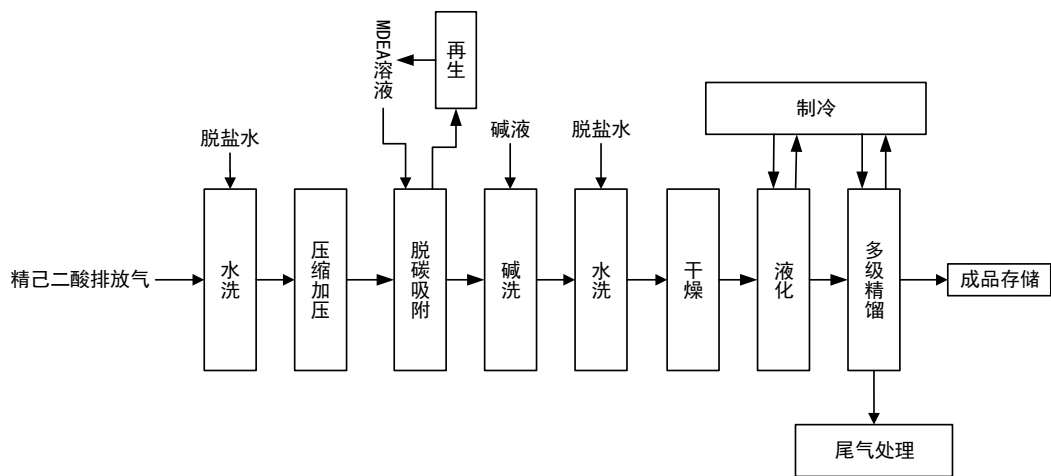


图2 资源化利用工艺示意图

4.2.2.2 过程控制

- 4.2.2.2.1 原料气经无油压缩机逐级加压，压力应达到 1.8 Mpa~2.3 Mpa。
- 4.2.2.2.2 脱碳吸附塔用于吸收气体中的 CO<sub>2</sub> 所用 MDEA（N-甲基二乙醇胺）溶液浓度宜控制在不小于 40%。
- 4.2.2.2.3 MDEA 溶液再生塔的再生温度控制在不小于 80℃。
- 4.2.2.2.4 过程气碱洗塔氢氧化钠浓度（碱液）控制在 30 %~40 %，控制过程气中二氧化碳含量小于 10 ppm。
- 4.2.2.2.5 过程气经干燥后水分控制在 1 ppm 以下。
- 4.2.2.2.6 过程气液化温度控制在-50℃~-75℃。
- 4.2.2.2.7 精馏塔塔顶温度宜控制在-50℃~-70℃，塔釜温度根据具体情况设置，宜在 50℃~100℃ 范围，底部温度-40℃~-65℃，压力控制在 1.6 MPa~2.2 MPa。
- 4.2.2.2.8 资源化利用生产的氧化亚氮产品应符合 GB/T 14600 的要求。

4.2.2.3 设备要求

4.2.2.4 洗涤塔

- 4.2.2.4.1 水洗塔采用耐腐蚀材质（如聚丙烯、玻璃纤维增强塑料或 316L 不锈钢等）；碱洗塔应能抗碱液腐蚀，采用如聚丙烯、胶碳钢、聚四氟乙烯等材质。
- 4.2.2.4.2 洗涤塔内部应设置合理的填料层或塔板，以增加气液接触面积和接触时间，提高洗涤效果。碱液塔设置除雾器防止碱液雾沫夹带，还需设置碱液循环系统，定期排放废液避免结晶堵塞。

4.2.2.5 精馏塔

- 4.2.2.5.1 精馏塔应采用耐低温性能好、强度高的材料（如 304、316 不锈钢），以承受低温高压的环境。
- 4.2.2.5.2 精馏塔内部结构满足高效精馏的要求，配备合适的精馏填料或塔板数，提供足够的理论塔数，以实现 N<sub>2</sub>O 与其他杂质的有效分离。

- 4.2.2.5.3 精馏塔应有良好的保温措施，减少热量的损失。
- 4.2.2.5.4 精馏装置全系统高真空密封，防止空气渗入。

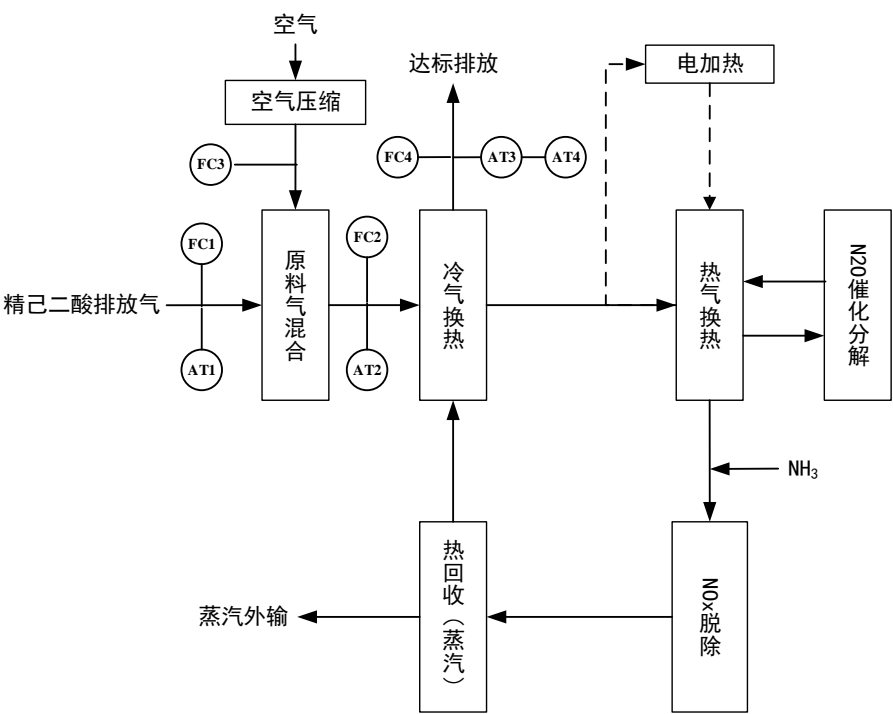
5 监测设备及数据要求

5.1 基本要求

- 5.1.1 监测计量仪器应按照要求进行定期检定或校准，并由有资质的第三方检验机构检验合格。
- 5.1.2 应建立计量管理制度，设有专人负责计量器具的管理工作（配备、使用、检定、维修、报废等）。
- 5.1.3 应建立计量设备管理台账（包括计量设备检定信息、计量器具档案等）。
- 5.1.4 运行记录、巡检记录、设备校验记录、维护保养记录等的所有参数应记录完整，并转录无误。

5.2 监测配置安装要求

5.2.1 在线分析监测仪表对数据进行实时监测，宜包括 NO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O 等主要气体，监测仪表具有 24h 不间断传输、存储、记录、报警等功能；在线监测仪表的配置安装示意图催化分解工艺见图 3，资源化利用工艺见图 4。



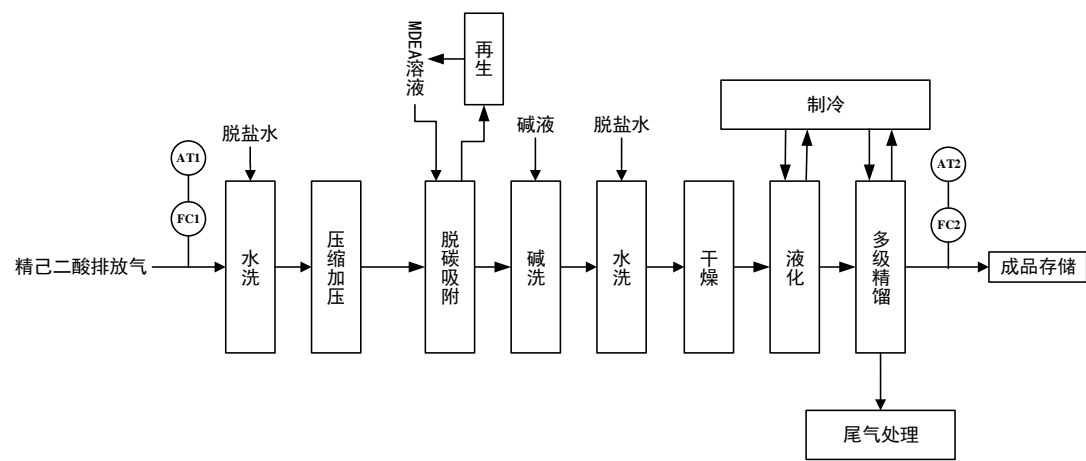
标引序号说明：

- FC1——原料气流量；
- FC2——过程气流量；
- FC3——空气气流量；
- FC4——尾气流量；
- AT1——原料气N<sub>2</sub>O浓度；
- AT2——过程气N<sub>2</sub>O浓度；



AT3——尾气N<sub>2</sub>O浓度；  
AT4——尾气NO<sub>x</sub>浓度。  
注：原料气、过程气的在线分析监测仪表可选择一种进行配置，也可都配置。

图 3 氧化亚氮催化分解装置在线仪器安装位置示意图



标引序号说明：  
FC1——原料气流量；  
FC2——成品气流量；  
AT1——原料气N<sub>2</sub>O浓度；  
AT2——成品气N<sub>2</sub>O浓度；

图 4 氧化亚氮催化资源化装置在线仪器安装位置示意图

- 5.2.2 监测设备的技术要求应符合 HJ 76 的相关规定。
- 5.2.3 根据监测仪表选型，在排放管路上安装现场自动测量设备，并应符合 HJ 75-2017 中第 7 章的规定。
- 5.2.4 自动测量设备的安装位置应确保其易于检查、保养，易于进行第三方机构并行测量以及其他必要的操作。
- 5.2.5 自动测量设备应有适合的工作环境。工作空间应干净、通风良好、光线充足。
- 5.2.6 工作平台应有人员和设备的防护设施，应方便进行第三方机构的平行测试。
- 5.3 数据要求
- 5.3.1 应对主要检测数据进行离线取样分析，并做记录台账。
- 5.3.2 对生产过程参数进行记录，对主要参数记录频次不超 2h。
- 5.3.3 在线、离线监测与检测数据纳入记录范畴，在线数据记录频次不超 2h；离线检测记录频次不超 24h。
- 5.3.4 各类台账、报表宜保存至少 2 年以上；电子报表、台账宜保存 5 年以上。
- 5.3.5 数据的报表模板见附录 B。

## 6 检测方法

尾气中氧化亚氮含量的检测按照ISO 21258规定的方法进行测定，或采用其他合适的方法。

## 7 减排效果评估

### 7.1 催化分解法

#### 7.1.1 排放量基准线

精己二酸排放气中氧化亚氮排放量基准线以 $BE$ 计，按公式（1）计算：

$$BE = M_{N_2O, entry\ gas} \times GWP_{N_2O} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$M_{N_2O, entry\ gas}$ ——监测期内，进入减排装置的氧化亚氮的质量的数值，单位为吨氧化亚氮（ $tN_2O$ ）[按公式（3）计算]；

$GWP_{N_2O}$ ——氧化亚氮的全球增温潜势值，单位为吨二氧化碳当量每吨氧化亚氮（ $tCO_2e/tN_2O$ ）。

注： $GWP_{N_2O}$ 数据来自2021年IPCC第六次评估报告的100年全球增温潜势值。

#### 7.1.2 采用减排技术后 $N_2O$ 排放量

在采用减排技术的监测期内，减排项目的排放量以 $PE$ 计，按公式（2）计算：

$$PE = M_{N_2O, tail\ gas} \times GWP_{N_2O} + PE_{elec} - PE_{stream} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$M_{N_2O, tail\ gas}$ ——监测期内，减排装置尾气排放氧化亚氮质量的数值，单位为吨氧化亚氮（ $tN_2O$ ）[按公式（3）计算]；

$GWP_{N_2O}$ ——氧化亚氮的全球增温潜势值，单位为吨二氧化碳当量每吨氧化亚氮（ $tCO_2e/tN_2O$ ）。

注： $GWP_{N_2O}$ 数据来自2021年IPCC第六次评估报告的100年全球增温潜势值。

$PE_{elec}$ ——监测期内，减排装置运行过程中的消耗电力产生的碳排放量，单位为吨二氧化碳（ $tCO_2$ ）[按公式（4）计算]；

$PE_{stream}$ ——监测期内，减排装置运行过程中所产生的蒸汽外输相应的碳排放量，单位为吨二氧化碳（ $tCO_2$ ）[按公式（5）计算]。

#### 7.1.3 进入或排出减排装置的 $N_2O$ 质量

在监测期内，通过实测的进入或排出减排装置的  $N_2O$  的质量以  $M_{N_2O}$  计，按公式（3）计算：

$$M_{N_2O} = \sum_{h=1}^n F_{N_2O, h} \times c_{N_2O, h} \times \frac{M}{22.4} \times 10^{-9} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$F_{N_2O, h}$ ——第 $h$ 小时的排放气流中 $N_2O$ 的体积流量，单位为标准立方米每小时（ $Nm^3/h$ ）；

$h$ ——作业小时数，单位为小时（h）。

$c_{N_2O,h}$ ——仪器测得的第 $h$ 小时的排放气流中 $N_2O$ 的体积浓度（干基状态），以ppm表示；

$M$ ——氧化亚氮的气体摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=44.013$ ）；

22.4——标准状态下气体的摩尔体积，单位为升每摩尔（L/mol）。

#### 7.1.4 减排装置运行消耗的电力

在监测期内，减排装置运行过程中的消耗电力所产生的碳排放量以  $PE_{elec}$  计，按公式（4）计算：

$$PE_{elec} = AD_{电} \times EF_{电} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$AD_{电}$ ——监测期内，减排装置运行过程中的消耗电力，单位为兆瓦时（MW·h）；

$EF_{电}$ ——减排项目所在区域电网的排放因子，单位为吨二氧化碳每兆瓦时（tCO<sub>2</sub>/MW·h）。

#### 7.1.5 减排装置运行副产的蒸汽

在监测期内，减排装置所副产的蒸汽所对应的碳排放量以  $PE_{stream}$  计，按公式（5）计算：

$$PE_{stream} = Q_{stream} \times EF_{CO_2, stream} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$Q_{stream}$ ——监测期内，催化分解装置所产生的蒸汽热量，单位为吉焦（GJ），若无法监测，按公式（6）计算；

$EF_{CO_2, stream}$ ——蒸汽的排放因子，单位为吨二氧化碳每吉焦（tCO<sub>2</sub>/GJ），取缺省值0.06。

$$Q_{stream} = Ma_{st} \times (En_{st} - 83.74) \times 10^{-3} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$Ma_{st}$ ——蒸汽的质量，单位为吨（t）；

$En_{st}$ ——蒸汽所对应的温度，压力下每千克蒸汽的热焓，单位为千焦每千克（kJ/kg），饱和蒸汽和过热蒸汽的热焓见GB/T 32151.10或GB/T 34060给出的数值；

83.74——给水温度为20℃时热水的热焓值，单位为千焦每千克（kJ/kg）。

#### 7.1.6 减排量的确定

监测期内，减排项目的氧化亚氮减排量以 $m$ 计，按公式（7）计算：

$$m = BE - PE \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$BE$ ——氧化亚氮排放量基准线，单位为吨二氧化碳当量（tCO<sub>2e</sub>）；

$PE$ ——减排项目氧化亚氮排放量，单位为吨二氧化碳当量（tCO<sub>2e</sub>）。

### 7.2 资源化利用

氧化亚氮资源化利用的减排效果以资源化利用率衡量，资源化利用率宜不低于90 %。资源化利用率以  $\eta$  计，数值以百分数表示，按公式（8）计算：

$$\eta = \frac{\sum_{h=1}^n Q_2 c_2}{\sum_{h=1}^n Q_I c_I} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$Q_2$ ——最终成品进入储罐前流量，单位为立方米每小时（ $\text{m}^3/\text{h}$ ）；

$C_2$ ——最终成品进入储罐前 $\text{N}_2\text{O}$ 的浓度，单位为千克每立方米（ $\text{kg}/\text{m}^3$ ）；

$Q_I$ ——原尾气进入资源化利用装置前流量，单位为立方米每小时（ $\text{m}^3/\text{h}$ ）；

$C_I$ ——原尾气进入资源化利用装置前 $\text{N}_2\text{O}$ 的浓度，单位为千克每立方米（ $\text{kg}/\text{m}^3$ ）；

## 附录A (资料性)

### 相关技术参数的计算方法

#### A.1 氧化亚氮分解率

##### A.1.1 分解率

氧化亚氮分解率以 $R$ 计，数值以百分数表示，按公式（A.1）计算：

$$R = \left( 1 - \frac{c_{\text{out}} \times Q_{\text{out}}}{c_{\text{in}} \times Q_{\text{in}}} \right) \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

$c_{\text{out}}$ ——标准状态下排放尾气中氧化亚氮浓度的数值，单位为毫克每立方米（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）；

$Q_{\text{out}}$ ——标准状态下排放尾气流量的数值，单位为立方米每小时（ $\text{m}^3/\text{h}$ ）；

$c_{\text{in}}$ ——标准状态下原料气/过程气中氧化亚氮浓度的数值，单位为毫克每立方米（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）；

$Q_{\text{in}}$ ——标准状态下原料气/过程气流量的数值，单位为立方米每小时（ $\text{m}^3/\text{h}$ ）。

##### A.1.2 年度平均分解率

氧化亚氮年度平均分解率以 $R_y$ 计，按公式（A.2）计算：

$$R_y = \frac{1}{12} \sum_{m=1}^{12} \left( \frac{1}{D_m} \sum_{d=1}^{D_m} \left( \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} R \right) \right) \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

$R$ ——按公式A.1计算的氧化亚氮实时分解率；

$D_m$ ——第 $m$ 月的实际天数。

#### A.2 催化剂强度

催化剂强度按照HG/T 2782规定的方法进行测定。

#### A.3 催化剂磨耗率

催化剂磨耗率按照HG/T 2976规定的方法进行测定。

附录B  
(资料性)  
数据报表模板

表 B.1 给出了氧化亚氮催化分解工艺的数据记录报表模板，表 B.2 给出了氧化亚氮资源化工艺的数据记录报表模板。

表 B.1 氧化亚氮催化分解数据记录表

日期	时间	原料气中 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	进入分解 装置原料 气流量 m <sup>3</sup> /h	进入分解 装置 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	进入分解 装置过程 气流量 m <sup>3</sup> /h	出分解装 置的 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	出分解装 置的 NO <sub>x</sub> 浓度 mg/m <sup>3</sup>	出分解装 置尾气流 量 m <sup>3</sup> /h	氧化亚氮 分解率 %

表 B.2 氧化亚氮资源化数据记录表

日期	时间	进入资源化装 置 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	进入资源化装 置原料气流量 m <sup>3</sup> /h	资源化装置 产品 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	资源化装置产品 N <sub>2</sub> O 气体流量 m <sup>3</sup> /h	出资源化装 置尾气中 N <sub>2</sub> O 浓度 mg/m <sup>3</sup> 或 ppm	氧化亚氮 利用率 %