

天然气长输管线文摘

(分析仪器部分)

北京分析仪器研究所

武汉仪表研究所

南京分析器厂

四川分析器厂

合 编

一机部技术情报所

一九七五年六月

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

洋为中用。

前 言

本文摘资料的主要内容国外天然气分析和分析仪器科学技术文献的摘要，重点是流程分析仪器和最新分析技术，兼收少量或有代表性的可供天然气分析参攷的有关分析技术、分析仪器和天然气生产工艺技术文摘。本资料可供从事天然气分析、分析仪器设计、制造和有关管理工作人员参考。



1. 总论 (天然气分析方法及仪器综述; 有关理论及分析结果报导; 其他) - - - - -	1
2. 一般问题 (天然气分析取样、预处理; 有关天然气分析或分析仪器标准化、标定、调试问题; 计算机在天然气分析中的应用; 与天然气分析有关的防腐、防爆问题; 其他) - - - - -	20
3. 天然气品质分析 (天然气品质的实验室分析; 气井现场、储存、输送中的取样分析; 可供一般参考的分析方法及其他 - - - - -	29
4. 天然气净化流程分析 (净化气分析; 湿净化天然气的脱水剂分析; 天然气脱硫吸收液分析; 可供一般参考的分析方法及其他 - - - - -	56
5. 硫回收流程分析 (总论; 酸气分析; 燃烧炉尾气分析; 转化尾气分析; 可供一般参考的分析方法及其他) - - - - -	79
6. 清洗尾气及二氧化硫回收流程分析 (转化炉尾气及烟道气中 SO_2 分析; 可供一般参考的烟道气分析及其他) - - - - -	101
7. 天然气生产、运输过程检漏、防火、防爆分析 - - - - -	120

8. 天然气生产环境大气污染分析 (总论; 大气污染测量技术; 大气中硫化合物、 SO_2 、 H_2S 污染物的分析; 可供一般参考的环境大气污染分析及其他) ----- 126

1. 总 论

1-01 分析仪器的技术动向

(分析计の技術动向) ——

《石油と石油化学》, 1974, (3), 41—44 (日文)

本文介绍了分析仪器特别是流程分析仪器的最近动向。作为高速化分析的实例介绍了 Honey Well 公司的高速气相色谱, 它采用了一个切换阀, 在脱硫过程中控制 SO_2/H_2S 的比值分析周期可从原来的 30 分提高到 30 秒。在石油化学工厂内, 气体中微量水份是一长期以来没有得到很好解决的难题。美国 du Pont Instrument 公司新近发展的振动式分析器可以认为解决了这一问题。此外, 文章还介绍了用相关分光法能同时测定多组分的气体例如同时测定烟道中的 SO_2 、 NO 、 NO_2 。还介绍了测定排气的 H_2S 分析仪器上采用了紫外线吸收法和火焰光度法的新技术。(张 静)

1-02 天然气分析与热值的同时测定

(Simultaneous analysis and Btu. determination of natural gas) ——

《Proc. Natl. Anal. Instr. Symp.》10th, San Francisco, 1964, 261—265 (英文) (摘译自 Chem. Abs. 1965, 63, 14606 a)

本文介绍天然气的成份和 Btu 值同时确定的一种气体色谱法。色谱设备由两部分组成: 一部份是包括热检测器的双柱

系统，另一部分是空毛细管通向H的火焰离子化检测器。

当样品注入时，系统中两种方法的离子化比大约是 100:1，较小的一部分流出毛细管而不溶解于火焰离子化检测器中。较大的一部分样品通过双柱系统，并在这里分离 C_{1-5} 碳氢化合物 O, N, CO, CO_2 和 H_2S 。(张潞群)

1-03 测定天然气质量的各种仪表

(Gas quality instrumentation) —

《W. Va. Univ. Eng. Exp. Stat. Bull.》，1971，
(100)，207-218 (英文)

综述了测定天然气中所含杂质的仪器和方法：① 天然气中的湿度含量在实验室条件下可采用重量法或用 Alnor 型仪器的露点法来测定。矿山总局的手提式非自动露点测定仪能够在 ~ 210 计示大气压下工作。目前存在着基于各种物理原理的连续动作自动化仪器，但这些仪器对天然气要求进行预先仔细地净化处理。② 天然气的热值可采用 Catler-Hammer 型（精度约 0.5% 刻度盘）或 Sigma II 型（精度约 1% 刻度盘）的固定安装式自动热量计来测定，它们具有 7120 — 10630 千卡/米³ 的刻度盘。③ 欲测定天然气的比重时，可采用各种浮筒式密度计（一般精度约为 1×10^{-3} ）或 Ranarex 型仪表，在该仪器中对天然气和空气介质中从叶轮传递至涡轮上的转矩力矩进行比较。④ 天然气的化学成份可采用色谱仪来测定。⑤ 欲测定硫和硫化物时可采用化学指示剂（例如醋酸铅）或体积法。Barton 236 型电解式硫滴定仪的灵敏度为 0.08×10^{-6} 硫化氢和硫醇。Process Analyzers, Inc. 公司的 Titri-log II 型仪表的灵敏度为 0.01×10^{-6} 硫化氢和

0.02×10^{-6} 硫醇。同时还可采用 Houston Atlas, Inc, 722 AE X 型带式光电比色计以及气相色谱仪和 Dohrmann Instrument Co. 公司的微量库仑滴定仪。带有色谱柱和波长为 0.394 微米的火焰光度检测器的 Odotron 仪器 (Institute of Gas Technology) 正在研制中。

【引自“分析仪器文摘” 72 年第 3 期 (总第 12 期) ; 12-027】

1-04 天然气工业中的流程气相色谱仪

(天然ガス工業におけるプロセスガスクロマトグラフ)

《オートマテニクス》1965, 10(5), 41-45 (日文)

本文介绍了在利用天然气合成甲醇的工业中流程气相色谱控制合成和催化剂处理而进行工业管理, 介绍了日本瓦斯化学工业股份有限公司新潟工业所的这种色谱装置和实际生产中的维修情况。 (张静)

1-05 气体混合物中硫化氢、二氧化硫、羰基硫、二硫化碳和二氧化碳的测定法

(Determination of Hydrogen sulfide, Sulfur dioxide, Carbonyl sulfide, Carbon disulfide, and Carbon dioxide in a gas mixture) —

《Anal. Chem.》, 1971, 43(March), 389-393 (英文) (译自 Gas Abs, 71-0843)

可在有其他硫化物气体存在的情况下分析气体混合物中 H_2S 含量 (这些硫化物气体对一般分析法是有干扰影响的), 方法是用硫酸铜使 H_2S 定量地产生硫化铜沉淀而把它滤出, 再用另一份含氯离子的硫酸铜溶液把二氧化硫氧化成三氧化硫。然后按增加酸、减少铜的反应式测出上述气体成份。硫化碳、二氧化碳和二硫化碳则未被酸性硫酸铜溶液所吸收。硫化碳和二硫化碳用碘量法和溴量法测定; 二氧化碳用标准酸-碱法测定。此硫酸铜法测定 H_2S 和 SO_2 的准确性优于 30%, 精度为 0.5%。(李树田)

1-06 连续监测 SO_2 的现代仪器

(Current instrumentation for continuous monitoring for SO_2) —

《Anal. Chem.》, 1973, 45 (1), 63-72 (英文)

本文综述了当前用于分析 SO_2 的各种电化学技术、光谱技术和色谱技术等, 简评了最新发展起来的一些分析技术及其发展前景, 总结了现有 SO_2 分析器商品的性能。述及的分析仪器有电导法、比色法、电流法 (库仑法)、电化学传感器分析器、火焰光度法或气相色谱法——火焰光度法、不分光吸收光度法 (包括红外吸收式和紫外吸收式)、分光吸收光谱法、相关光谱法、二次微分光谱法、凝结核形成法等, 简述了它们的作用原理 (一部份附作用原理示意图)、性能、优缺点和发展前景。还论述了最新发展起来的空气中 SO_2 含量监测装置商品, 包括质谱计、微波波谱仪、电子能谱仪等。表列了上述所有分析技术的部份商品及其生产厂名、型号、量程、响应时间和售价等。还简单论述了化学发光法 SO_2 分析器 (已有试制

品)、汞取代中子检测式 SO_2 分析仪、激光法 (包括共振吸收、共振散射和拉曼散射等), 傅里叶转换光谱法等。(图 6、表 2) (李树田)

1-07 气体中硫化氢之定量测定

(Quantitative determination of hydrogen sulphide in gas) —

《Lucr. Conf. Nat. Chem. Anal.》第三版,
1971 年, 4 月出版 507-511 (罗马尼亚文)
(译自 Chem. Abs., 1972, Vol. 77, 64243 d)

本文用 8 篇参考文献评价了天然气中 H_2S 的各种测定法, 包括现有的和未来的。(曹澄)

1-08 天然气中较好的 H_2S 分析法

(Better H_2S Analysis for gas) —

《Pipe Line Ind.》, 1965, (2), 41-44 (英文) (译自 Gas Abs. Vol. 21, 1965, 4, 156 页)

用亚甲蓝比色检验法能够又快又准地确定天然气中微量 H_2S 的含量 (每立方呎不高于 0.3 格令)。气体工艺研究所在这实验的基础上作了进一步的研究, 找到了其他很多混合物的痕迹量而不受干扰, 象有机 S 化物, 乙醇胺和乙二醇。标定程序可以用亚甲蓝试剂的比色法代替碘滴定从而简化了标定程序。总含 S 量还可以用这种方法的推广, 将有机 S 在 Pt 催化下被氧化成 H_2S , 再作检验。这两种方法, 一种是检测 H_2S ,

而另一种是检测S的总含量，都是ASTM提出的标准方法。

(张潞群)

1-09 天然气 / 液化天然气 / 合成天然气手册

(NG/LNG/SNG Handbook) ———

《Hydrocarbon Processing》1973, 52, (4).
57-155 (英文)

“天然气 / 液化天然气 / 合成天然气手册”是第二册，它总结了天然气加工的主要方法。在第一册“手册”中总结了“标准”气体工业加工，这两册书也提及其它精炼厂和石油化工厂的生产工艺设计。

该手册所包括的加工有：脱水，去除酸性气体，回收、制硫、尾气脱硫、合成天然气——液态原料、合成天然气—煤原料、制氢和天然气液化。(张潞群)

1-10 从天然气混合物中分离 H_2S 、 CO_2 、 CO 时的相平衡的问题

(天然ガス混合物からの H_2S 、 CO_2 、 CO を分離する際の相平衡の問題) ———

《Erdgas Kohle》，1974, 27(3), 130-134

(德文) (摘自《科学技术文献速报，外国化学，化学工业编》17(22) 36059618)

要想分离天然气中的不纯成分 CO_2 、 CO 、 H_2S 等，采用高压低温流程有效。为了最佳地设计这种装置，必须获得有关这些混合物的多成分系相平衡的详细而可靠的知识。为了正确地

予测多成分系相平衡，必须获得在理想的温度及压力范围正确的两种成分相平衡的数据。将此数据同下自予测多成分系相平衡适当的热力学模式一起使用。显示出 CO_2 、 CO 、 N_2 、 H_2S 、 CH_4 、 C_2H_6 的各种两成分系相平衡数据。其次，就 CO_2 — CH_4 、 H_2S — CO_2 — CH_4 进行计算，求出三成分系气液平衡系。(曹善之)

1-11 气体工业中气体分析四十年

(Forty years of Gas Analysis in the Gas Industry) —

《Chem. & Ind.》1965, (40), 1681 (英文)

(译自 Gas Abs. 1965, 21, (11), 421)

本文概括了四十年来气体分析，尤其是气体工业当中气体分析的发展过程。其中还包括一些以前没有公布的情报资料摘要。(嵇益群)

1-12 气体燃料计量法

(Metrology of gas fuels) —

《Association Technique de l'Industrie du gaz en France. Collection des Techniques Gazieres, 1971》, 139页 (法文) (译自 Gas Abs., 72-0193)

这是一系列气体工业新书中的第一本，内容是气体测量的基础，包括国际通用的计量单位及其定义、换算系数和符号以及下列测量的原理和技术：压力、温度、热辐射、气体流量、

气体组成、气体性质（含热量、密度、Wobbe 指数，可互换特性等）、噪音、常数和正常气体数值（质量体积、粘度、可压缩性、加热值等）。采用了新的表格形式，为气体工程师提供了大量的便于查找的情报资料。（李树田）

1-13 工业气体连续分析

(Analyse continue d'un gaz industriel) —
« Rev. prat. contrôle industr. », 1967,
6(24), 39-41 (法文) (译自 « Мемп. u
u3uepum. mex. », 1967, № 11, 11.32-744)
(刘从正)

1-14 工业用分析仪器 T.1. 气体分析器和湿度计

(Analizoare industriale. Vol. I. Gazanalizoare
si umidometre. Inst. centr. document.
tehn. Bucuresti, 1969, 62p, ill) (罗马尼亚文)
(译自 « Мемпо. u u3uepum. mexHuka », 1969,
(11), 11.32, 907)

对与流程分析检测和调节有关的课题作了简要述评。指出了质量分析在生产特殊材料中的特殊作用；列出了籍助分析器解决问题的一览表，介绍了各种类型气体分析器和湿度计的结构和工作原理；指出了各种分析仪器制造国家和公司。（图 27，参考文献 102）。（刘从正）

1-15 连续分析工业流程中微量气体

(Henper)

《Instrum. Rev.》1966, 13 (172) 143-145

(英文) (译自 *измер. Техн.*)

1966. (11) 11.32. 432

述叙二种工业流程微量气体分析仪。Wostoff 分析仪在浓度为 $2 \cdot 10^{-4} \%$ 和 5% (体积) 时采用电导方法分析 H_2S 。测量混合物和含有 H_2S 气体接触以后的 $CuSO_4$ 及 H_2SO_4 电导率的变化, 这种变化和 H_2S 成正比例。具有一定电导率的试液以恒定速度通过热交换蛇形管进入第一测量室以测量它的电导率, 然后试液在混合蛇形管和含有 H_2S 的气体混合, 进入到第二测量室, 重复测量和 H_2S 接触后的试液电导率。仪器滞后时间为 45 秒, 在 H_2S 浓度阶梯式变化的情况下指示正确结果须 2-3 分钟。相应选配试液仪器可以用来分析微量 SO_2 、 CO_2 、 CO 、 HCl 、 NH_3 。

另一种分析器係库伦滴定原理, 用以分析含有 H_2S 、 SO_2 、乙硫醇, 噻吩, 有机硫化物和二硫化物等化合物。被分析混进的气体通过滴定室连续鼓泡, 滴定室在可被吸收硫组份和电解液被发生溴之间产生连续反应。发生溴需要的电流和分析气体中硫浓度成比例。电流增大和自动记录。采用带有同步变流机的放大器, 放大器和滴定室反馈联结在一起, 它发出的信号控制发生溴的速度。灵敏度下限为 $4 \cdot 10^{-6} \%$ H_2S , 上限为 $12 \cdot 10^{-3} \%$, 在浓度大的情况下要求稀释气体。(张邦华)

1-16 流程气体分析器

(プロセスガス分析装置について) ———

《島津评论》, 1965. 22(2), 8-18 (日文)

本文介绍了有关能连续自动测定气体样品的流程气体分析仪器的情况, 以及和实验室仪器所具有的不同特点。作为程序仪器的实例介绍了 ① 岛津红外气体分析计 URAS 1 型。它可监测化学工业中反应气体的浓度。最小测定范围 (Vol %) 对于 CH_4 是 $0 \sim 0.02$ 。 SO_2 是 $0 \sim 0.02$ 。 ② 主要是测定烟道气的热传导式气体分析计 CALDOS 3 型, 最小测定范围 (Vol %) SO_2 是 $0 \sim 2$ 。 CH_4 是 $0 \sim 5$ 。 ③ 用于测定流程中气体纯度和干燥装置的水蒸气的溶液电导率式气体分析计 IONOF LUX, 测定范围 SO_2 是 $0 \sim 5$ 和 $0 \sim 15 \text{ mg/m}^3$, H_2S 是 $0 \sim 5$ 和 $0 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 。(张静)

1-17 工业测量仪表

(Betriebsmeßgeräte) ———

《Chem.-Ing.-Techn.》, 1970, 42(24),
1534-1546 (德文) (译自《Химур》,
1971, 11 (II), 1111-1120)

文中简要地介绍了最引人注意的一些新的研制品, 其中有: 光电式烟稠密度测定器; 安培式 SO_2 微浓度气体分析器, 测量范围 $0.3 \sim 10$ 毫克/米³ SO_2 ; 手提式 H_2S 、 NO_2 气体分析器, 它能够测量浓度为 $10^{-2} - 10^{-5}$ ppm 的这类气体, 测量精度 5%, 确定读数的时间为 2-4 分钟; 等等。文中所介绍的仪器在 AICHEMA-70 年展览会上展出。(刘从正)

1-18 УНИХИМЕ 研制的气体分析器

(Газоанализаторы, разработанные в УНИХИМЕ) —

« Автоматиз. хим., Нефтепереработ. и целлюлозно-бум. произ-в ». Пермь, 1968, III - 112 (俄文) (译自 « Метр. и измерит. тех. », 1969, (5), 5-32, 923)

文中扼要地介绍了分析工业气体介质用气体分析器 (其中包括测定含尘热气中亚硫酸酐用声学式气体分析器) 的技术特性。自动气体力学式气体分析器是通过对非吸收惰性气体压力的测量来测定高浓度吸附性好的气体 (HCl , NH_3 , SO_2) 的自动极谱分析器系用于测定废气中低浓度亚硫酸酐的。测量误差不超过 5%。热导式气体分析器用于少量气样中有二氧化碳下测定二氧化硫, 这样就可以使测量仪表读数滞后减小。 (刘从正)

1-19 流程分析仪器的现状与将来

(7°プロセス分析計の現状と将来) —

《計測と制御》1972, 11 (12), 1044-1053 (日文)

本文为 1972 年 7 月 25 日在日本箱根·小涌谷三井翠松园召开的一次有关流程分析仪器当前情况的座谈会扼要记录。座谈会约用时间两小时半, 因篇幅关系记录作了缩减。参加单位计有 10 个: 东京大学, MSA 北辰, 富士电机制造, 日立制作所, 日本大学, 横河电机制造所, 东京工业试验所, 三井东压化学 (现湘南分析中心), 新日本制铁, 电学化学计器。座谈会上由各个分析仪器生产单位代表、科研单位代表以及使

用单位代表对当前日本流程分析仪器方面的一些有关问题从不同角度发表了些看法,作了一般性的探讨。〔引自“分析仪器文摘”75年第2期(总第15期),15-002〕

1-20 石油工业中的自动分析仪和品质控制

(Automated Analyzers and Quality Control for the petroleum Industry)——
«Sympos. Meet. Comm. D-2 petrol. Prod. Lubric. Amer. Soc. Test and meter Houston Tex, 1 Dec. 1966»,
(ASTM Spec Techn. publ. No 428).
Philadelphia pa 1968, 66页。(英文)
«译自 Mempo. Uuz ep. Tex» 1970. (9)
9.32.822.

美国材料实验协会讨论会公布关于自动分析仪和石油工业的质量分析的材料,指出在蒸馏、催化分馏,重整等等各种工艺过程中使用自动分析仪迅速增长,并介绍关于校准和在生产过程中使用各种材料质量分析的方法。(张邦华)

1-21 石油工业中的分析及流程仪表装置

(Petroleum. Analytical and process instrumentation)

«Anal. Chem» 1971, 43(5), 191R -195R, 205R
(英文)

综述了从1968年7月至1970年6月间发表的有关石油