

石油工业中的 气体分析常识

洪启鹏 梁玉英編

陆婉珍校訂

石油工业出版社

內 容 提 要

这本小册子介绍了石油工业中的气体分析常識。在小册子中首先講述了石油气体的組成、分类、物理性質、取气方法的分类、步驟及設備，以及使用石油气体需注意的事項。随后着重介绍了两种最常用的气体分析方法：一种是吸收法—燃燒法（奥氏法）；另一种是体积色层分析法，介绍了这两种方法的基本原理、所用仪器、操作方法以及分析中应注意的問題。这本小册子講得較通俗，又偏重于实际操作，适合于地方石油工业中小型煉油厂具有初中水平的化驗工閱讀。

統一書号: 15037·677

石油工业中的气体分析常識

洪啓鵬 梁玉英編

陆婉珍校訂

石油工業出版社出版（地址：北京大柵欄石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第 083 号

石油工業出版社印刷厂印刷 新华書店发行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張1 $\frac{1}{4}$ * 25千字 * 印1—4,000册

1959年2月北京第1版第1次印刷

定价(10) 0.20元

序 言

为了适应全国工农业大跃进的新形势，迅速改变石油工业的落后状态和满足国民经济的需要，在总路线的光辉照耀下，全国各地已掀起了一个全民办石油的高潮。

大家都知道，石油、煤或頁岩经过热加工以后，除了生成各种油品外，还有一部分气体生成。为了对这些气体进行有效地利用，为了保证生产正常进行而不致发生爆炸事故，就必须对气体进行分析。所以石油气体分析工作也是石油工业生产中不可缺少的一环。根据国内地方石油工业发展的情况以及实际的需要，⁵¹我們介绍两种最常用的气体分析方法。希望能对石油工业迅速地向前发展起一份协助的作用，让气体分析工作也来一个遍地开花。

目 录

序 言

第一章 石油气体的基本知識	1
§ 1 石油气体的組成及分类	1
§ 2 石油气体的一般物理性質	1
§ 3 石油气体与工农业的关系	2
§ 4 使用石油气体需要注意的一般安全常識	4
§ 5 取气方法的分类、步驟及設備	6
§ 6 气体分析的重要性	10
§ 7 常用的几种气体分析方法	11
第二章 吸收法及燃烧法（奧氏法）	11
§ 1 基本原理	11
§ 2 試剂的配制	12
§ 3 分析仪器的基本部件	15
§ 4 分析前的准备工作	18
§ 5 介紹二种气体分析器	20
第三章 体积色层法在气体分析中的应用	27
§ 1 基本原理	27
§ 2 仪器裝置	29
§ 3 操作方法	30
§ 4 計算方法	34
§ 5 注意事項	36
参考文献	38

第一章 石油气体的基本知識

§ 1 石油气体的組成及分类

石油气体可分为两大类：天然气和石油工业气体。一般石油气体是由碳氢化合物与非碳氢化合物所組成，其成分按来源不同而有差異。

在天然气中主要是含有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、以及比丁烷重的碳氢化合物、水蒸汽、隋性气体、二氧化碳、硫化氢、硫醇等等。天然气中沒有发现过烯烃、一氧化碳、氧气及环丙烷，但曾发现过氢气的存在。

天然气按来源不同又分油井中放出之矿井气和不含原油的气井放出之天然气。按組成又可分干气和湿气两种。气体中丙烷及丙烷以上的物质含量低于50克/公尺³的气体称之为干气或貧气，高于50克/公尺³时則称之为富气。

石油工业气体种类較多，例如裂化气，直餾汽油之溶解气，焦化气，煤的低温干餾及頁岩干餾气等。这些气体的組成主要安决定于加工的过程、温度、压力、反应時間和原料性質等。一般含有下列組分：氢气、氮气、二氧化碳、一氧化碳、甲烷、乙烷、空气、硫化氢、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等。

§ 2 石油气体的一般物理性質

石油气体按組成又可分为两大类：一类为碳氢化合物或簡称烃类，它的分子是由碳原子和氢原子所构成，如甲烷

等。另一类为非碳氢化合物或称非烃类，这些物质的主要组成是碳和氢以外的元素，例如硫化氢，氢气等。

碳氢化合物气体又分饱和碳氢化合物与不饱和碳氢化合物两类。饱和碳氢化合物的化学性质不太活泼，分子通式为 C_nH_{2n+2} ，而不饱和碳氢化合物的化学性质非常活泼，易与卤化物起加成反应，而成为卤代烷。分子通式为 C_nH_{2n} 。在这里必须指出，碳氢化合物气体都是属于可燃性的气体，与空气混合易成爆炸性的气体。同时它们也是一种麻醉剂，所以使用时必须特别注意将废气排出室外，以免对人体不利或发生爆炸及中毒事故。

气体的爆炸必须在一定浓度范围内遇火花后才能产生。现将一般气体在空气中的爆炸限度列表如下。当浓度高于下限或低于上限时不致有爆炸的现象。

除了前面所谈到的碳氢化合物气体中含有饱和烃及一般的不饱和烃外还有双烯烃及三键的炔类化合物。这些气体具有特殊的化学性质，在一般的石油加工的生成气中很少含有这些物质。表2及表3为石油工业中常遇见的气体的物理常数。

§ 3 石油气体与工农业的关系

随着我国工农业迅速地发展，瓦斯气及天然气的合理加工及利用，愈来愈迫切地需要解决。我国是一个富产天然气及石油的国家，那里产石油，那里就有气。石油气体可以用来做许多工业上或农业上所需要的东西，的确它与其他工业一样关系到全国人民的衣食住行。如甲烷用来做炭黑，这是橡胶工业中不可缺少的原料；乙烯可以转化成丁二烯，用来

制造人造橡胶；丙烯經加工后可以制造酒精，甘油和人造玻璃等。一般瓦斯气又可以直接用来开动汽車，做家庭或工业上的燃料，叠合成高辛烷值的汽油等等。瓦斯气中氨的回收可以制造氮肥，发展农业生产。乙烯除了用来合成丁二烯制造橡胶外，还可以用来制造人造纖維，发展我国的塑料工业。瓦斯气的其他用途还正在研究，並不只限于上面所提及的范围。如果我国对石油气体能进行合理使用及加工，这将帶給人們无限的幸福。

气体在空气中的爆炸限度

表 1

气 体 名 称	爆 炸 限 度 (体积%)	
	上 限	下 限
甲 烷	5.0	15.0
乙 烷	3.2	12.5
乙 烯	2.7	28.6
丙 烷	2.4	9.5
丙 烯	2.0	11.1
正 丁 烷	1.8	8.4
異 丁 烷	1.8	8.4
丁 烯	1.7	9.0
乙 炔	1.5	82.0
丁 二 烯	2.0	11.5
氨	4.0	74.2
一氧化碳	12.5	74.2
硫化氢	4.3	45.5
氮 气	17.1	26.4

碳氢化合物气体的物理常数

表 2

气 体 名 称	实驗式	結 构 式	分子量	沸点℃, 760毫米
甲 烷	CH ₄	CH ₄	16.04	-161.58
乙 烷	C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	30.07	- 88.63
丙 烷	C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	44.09	- 42.06
正 丁 烷	C ₄ H ₁₀	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	58.12	- 0.50
異 丁 烷	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	58.12	- 11.72
乙 烯	C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	28.05	-103.7
丙 烯	C ₃ H ₆	CH ₂ =CH-CH ₃	42.08	- 47.75
異 丁 烯	C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	56.10	- 7.01
α-丁 烯	C ₄ H ₈	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	56.10	- 6.25
β-丁烯(混合物)	C ₄ H ₈	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	56.10	+ 1.0
β-反丁烯	C ₄ H ₈	$\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{H} \\ & \\ \text{C} = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$	56.10	+ 0.88
β-順丁烯	C ₄ H ₈	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} = & \text{C} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	56.10	+ 3.72

§ 4 使用石油气体需要注意的一般安全常識

气体的安全问题包括的范围很广, 这里仅对普通使用的气体以及对瓦斯气或天然气的使用、儲存方面简单介绍一些基本知識。

非碳氢化合物气体之物理常数

表 3

气体名称	实 验 式	分 子 量	沸点, °C(760毫米)
二氧化碳	CO ₂	44.01	- 78.2
硫化氢	H ₂ S	34.08	- 60.4
氧 气	O ₂	32.00	-182.97
氮 气	N ₂	28.016	-195.81
一氧化碳	CO	28.01	-191.5
氨	NH ₃	17.024	- 33.4

1. 放满气体的高压或常压储气瓶不准放在近火或热的地方, 也不能放在太阳下直晒。

2. 使用在碳氢化合物气体瓶或氢气瓶上之连接管减压阀或巴金, 不能放在氧气瓶上使用。

3. 定期检查气瓶之耐压巴金、安全阀是否完善。

4. 氢气或氧气的高压气瓶需要放在室外, 通过减压阀引进室内使用。

5. 进行气体分析时所排出的碳氢化合物最好排出室外, 以免中毒或发生爆炸事故。

6. 不要在近火源的地方进行气体分析。

7. 修理取样瓶或钢瓶时, 必须先將瓶内之残余气体全部排出后再行焊接, 以免引起爆炸。

8. 取气前或使用钢瓶前一定要检查周围是否有火, 排气是否安全, 通风是否良好。取气者必须站在上风。

9. 当在取气瓶上装金属连接管时必须要小心, 避免产生

火花。

10. 所有玻璃容器只能用于常压，其耐压程度要看玻璃質量来决定，如果玻璃容器内大于一个大气压时，則玻璃容器外应包上坚固的銅絲網。

11. 由一个气瓶轉到另一个气瓶需要加热来得到合适的气流时，可用不超过 55°C 的热水加热。

12. 鋼瓶不能冷到 -20°F (-29°C)，因在这种低温下会減弱鋼之質量。

§ 5 取气方法的分类、步驟及設備

取气方法有很多种。随着气体的組成、来源不同，取气方法亦有差別。現在我們介紹一些常用的、比較簡單的取气方法。在取样以前首先應該考虑的就是样品的代表性，气体的組成分析的大概項目等等。只有了解了这些問題以后，才能决定气体样品取样的方法以及气体的容器。

1. 气体样品一般可分成三类：

(1) 点滴样品：只代表短時間內气体的性質及組成。

(2) 連續样品：在一处或数处慢慢連續地取代表一定時間內平均情况的样品。

(3) 合併样品：在同一取气地点規定間隔時間，取点滴样品数次，然后混合在一起再进行分析。这种样品也能代表一定時間內之平均情况。

2. 取气設備：取气瓶的种类及形状很多，一般用鉄鋼玻璃、合金等制成。另外还有球胆也可以当着取样瓶之用。取样瓶之形式主要决定于采取气样的方法，以及气体之組成。对气瓶的要求主要是：不漏气，便于搬运，以及气瓶之原料

与气样不起反应。气瓶之大小决定于分析时所需要的样品。取气瓶的容积可分許多种，如50毫升、100毫升、250毫升、500毫升、1000毫升、1500毫升、2000毫升……等。一般常用的为100，250，500毫升。取气瓶的一般形式可以参考图1。

无论采用何种样式的取气设备，使用前必须进行试漏，一般常采用加压或减压两种方法来进行试漏。现将试漏方法分别详细叙述如下：

(1) 金属取样瓶试漏方法：是用压缩机将定量的气体压入取样瓶中，使达到一定的压力。关闭阀门，把气瓶浸在水塘内或用肥皂水涂抹所有焊接处，就可以看出是否漏气。

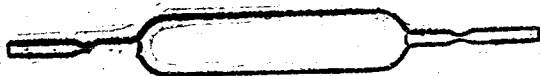
(2) 玻璃取样瓶试漏方法：用加压法或减压法都可以。一般用减压法较方便：首先，将取样瓶上之活塞洗净，涂上润滑油或凡士林。转动活塞成透明无缝，然后用水准瓶将水充满取样瓶，使取样瓶成垂直状态。放低水准瓶，使取样瓶下端之活塞与水准瓶相通，并关闭上端之活塞。等几分钟，如果取样瓶内液面不下降，即为不漏气。如果取样瓶内液面下降时表示气瓶漏气，必需仔细检查，漏气之原因。一般玻璃取样瓶漏气之可能性有2：

1) 活塞不密封；

2) 玻璃瓶或活塞有裂缝。

(3) 球胆试漏。常采用加压方法，将橡皮球胆充满压缩空气，用螺旋夹锁紧后，再用肥皂水涂抹橡皮接头，或将充气的球胆放在水盆内，使球胆浸于水面下，用手压缩球胆，即可看出是否漏气。一般在橡皮接头的地方易漏气。

3. 取气方法：是气体分析中很重要的一环，常常由于取气方法的不正确而影响了气体成分的代表性，使分析数据引



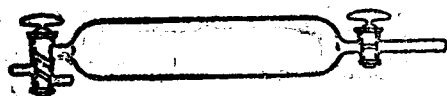
一、取样以后可以熔封的



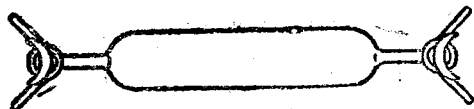
二、用短玻璃棒塞住的



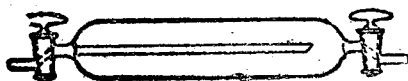
三、具有两路旋塞的



四、具有斜孔道旋塞的



五、具有新月形旋塞的



六、用了恒压下取样的

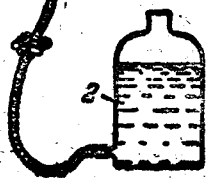


图1 常用的玻璃气体取样瓶

1—吸气瓶；

2—压力瓶。

入有很大的誤差，一般常使用的取氣方法有4種：

(1) 氣體置換法：當氣體供應沒有問題，氣源有一定壓力時，可以採用此方法。取氣步驟是先將取氣瓶內通過相當15—20倍取樣瓶體積的樣品，連續沖洗，使取樣瓶內之空氣及殘余氣體完全置換成樣品氣體。

當有足夠的氣體排出后就先後關閉氣瓶之出口閥、進口閥以及氣源閥，這樣可使氣瓶內之壓力與氣源相等。最好在氣源與氣瓶之間裝一個壓力表，以便掌握不使氣瓶內之壓力超過它可負擔的壓力。當用玻璃取樣瓶時，如氣源壓力很高，尤其需要注意。因玻璃瓶一般只能耐140—230毫米水柱壓力。

(2) 液體置換法：當大量氣體的排除有困難時，或氣量有限，氣源之壓力較低時就採用此方法。用液體置換法取氣時先將取氣瓶內放滿水或飽和食鹽水（液封之選擇決定於氣體之溶解度），趕去氣瓶內所有之氣體，經過試漏，然後再開活塞進行取氣。取氣時應該先開氣源閥，再開氣瓶進口活塞，最後開出口活塞。取氣完畢時先關出口活塞，再關進口活塞，最後關氣源之閥。為了避免瓶內產生負壓，取氣時水準瓶不要放得過低。這種取氣方法適合於一般連續取氣，因為連續取氣的進氣速度可由排水速度來控制。

有些氣體特別是二氧化碳、硫化氫和烯烴易溶於水，在飽和食鹽水內溶解度較小，在酸性的飽和硫酸鈉溶液中溶解更少。如果為了做好更準確的分析，最好事先用樣品氣體將食鹽溶液預飽和。對溶解度來說，水銀是最好的置換溶液，然而水銀比重大，價錢也貴，所以不能廣泛的使用，只有在取小量的氣樣時才能用水銀來置換。必須注意：水銀也

能与硫化氢或乙炔起作用，生成黑色的硫化汞及易爆炸的乙炔汞。

(3) 直空置换法。当气源之压力大于大气压力，气瓶内之空气可用机械真空泵抽走。等取样瓶抽空后关闭取样瓶与泵之管路，使气样通入抽空之气瓶内，直到大气压力为止，然后再进行抽空，这样来回重复几次，一直到瓶内的空气或残余气体几乎被置换完时，然后使气瓶内的压力与气源压力平衡，並尽可能的使气瓶内的压力略大于一个大气压力。

用这种方法在玻璃瓶内取气样时，必须注意到玻璃瓶的炸裂问题，玻璃瓶外一定要备有防护设备，如木盆或铁丝网加上木盒子。

当气源压力低于一个大气压时，可用水银泵抽取少量的气体。

(4) 加压和放压的方法：当气源压力大于一个大气压时，可将气体压入气瓶内，然后把压入之气体放空到大气压力。这样反复进行几次，瓶内的空气和残余气体几乎可排净，最后可供气瓶内的压力与气源压力相等。

由容器或气瓶中采取具有气液两相的样品时，一定要特别注意。为了避免采样的误差，应由液相来采取混合气样。气样取好后，气瓶上必须贴有标签，详细写明取样地点、取样者、样品、编号、取样时间及日期等。

§ 6 气体分析的重要性

前面已经提到，了解气体的组成之后，可以帮助人们研究气体的化学反应及生产过程的机理，并给予控制这些过程的可能性，同时也给人们指出了最合理地使用工业气体及天然

气体的途径。在某些场合下气体分析的数据直接指导着生产的安全。

摆在气体分析者面前的任务是必需求得正确的数据。如果数据发生误差，这将无形中给生产带来很大损失，甚至会发生生命事故。因此，一个气体分析者必须要求细心、踏实和实事求是，并随时与气源供应的工厂或矿井保持联系，在一定的程度上去深入研究生产工作中的所有操作步骤。

§ 7 常用的幾种气体分析方法

气体分析方法有许多种，仪器设备也各有不同。气体分析方法的选择，主要决定于分析要求。现在我国常用的气体分析方法有吸收法、燃烧法（又名奥氏分析）、体积色层分析法以及低温分馏三种。其中低温分馏方法设备较复杂，操作手续也麻烦，且不能单独使用来满足分析要求，所以用得比较少。奥氏分析法一般常用来做一些非碳氢化合物的分析，以及对个别碳氢化合物（甲烷）进行测定。体积色层分析方法是比較近代的新分析方法，设备简单，成本低，操作也方便，而且可以满足一般的分析要求，符合多快好省总路线的原则，所以适合广泛使用。兹将吸收法、燃烧法及体积色层分析法在气体分析中的应用，分别在第二章及第三章介绍。

第二章 吸收法、燃烧法（奥氏法）

§ 1 基 本 原 理

吸收法对气体中各组分的分析是基于不同溶液可以吸收气体内不同成分的原理。燃烧法是对气体中不能被吸收的成

分如氫及飽和碳氫化合物進行燃燒後產生體積差異的原理進行的，因而分析結果多用體積百分數表示。

一般在氣體分析中首先用吸收法按下列次序進行吸收：

1. 用鹼溶液吸收二氧化碳和其他酸性氣體（硫化氫、二氧化硫等）；
2. 用溴水、硫酸溶液或酸性硫酸汞溶液吸收不飽和碳氫化合物；
3. 用焦性沒食子酸或亞硫酸鈉溶液吸收氧；
4. 用氨性氯化亞銅溶液或酸性氯化亞銅溶液吸收一氧化碳。

然後用燃燒法按下列次序進行：

1. 在氧化銅上燃燒氫；
2. 在氧化銅或鉑絲上燃燒飽和碳氫化合物；
3. 根據殘余物來測定氮；

以上的次序應嚴格遵守，否則將降低準確度。

§ 2 試 劑 的 配 制

1. 鹼溶液 在瓷燒杯或廣口燒瓶內將200克氫氧化鈉或300克氫氧化鉀溶解在1000毫升蒸餾水中，保存在橡皮塞蓋緊的玻璃瓶內。使用時鹼溶液應放在接觸式吸收瓶中。

一瓶鹼溶液可進行多次分析，當吸收瓶壁上出現鹽的沉淀時便應該更換試劑。

2. 溴 水 可用兩種方法配制：

(1) 將10克溴化鉀溶解在200毫升水里，然後加入過量溴，經過猛烈的振盪後，在吸收瓶的底部尚余約1毫升不溶解的溴。

（2）將23克溴化鉀溶解在200毫升水里，再加入6.8克溴，然后振盪。

在实际使用上（1）、（2）法配制的二个溶液是一样的。当溶液的颜色有了变化和吸收瓶瓶底的溴消失时，就应更换新的溶液。溴溶液应放在气泡或吸收瓶内使用。

3. 酸性硫酸汞溶液 可用两种方法配制：

（1）把57克硫酸汞溶解在200克22%硫酸里。把澄清后透明的溶液注入接触式吸收瓶内。

（2）把41克氧化汞溶解在216克29%硫酸里。把澄清后的透明溶液注入接触式吸收瓶内。1体积试剂可吸收13体积乙烯。但对丁烯的吸收能力却相当小——1体积试剂只吸收3.5体积丁烯。

其他如发烟硫酸或不同浓度硫酸，也可用来吸收不饱和和碳氢化合物。

4. 碱性焦性没食子酸溶液 可用两种方法配制：

（1）把5克焦性没食子酸溶解在15毫升水内，把120克氢氧化鉀溶解在80毫升水内，在吸收瓶内直接混合这二个溶液。

（2）把13克焦性没食子酸溶解于40毫升的水内，把100克氢氧化鈉溶解于100毫升水内，在吸收瓶内直接混合这二个溶液。

定期地以空气内的氧来检查溶液。当溶液不能保证完全吸收空气的氧时（空气的氧含量为20.9%）就要更换溶液。溶液应在接触式吸收瓶中使用。

5. 碱性亚硫酸氢鈉溶液 把20克亚硫酸氢鈉和10克氢氧化鉀溶解在70毫升的水内。亚硫酸氢鈉溶液非常不安定，