

天然气分析及分析仪器

论文集

北京分析仪器研究所
南京分析仪器厂
武汉仪表研究所
四川分析仪器厂

1975.8

目 录

发展趋势、动态	1
1. 分析仪器的技术动向	1
2. 法国S、N、P、A硫厂的最佳化控制	10
3. 用小型计算机实现天然气自动化分析	19
4. 连续监测SO ₂ 用的现代分析仪器	35
5. 激光光声光谱仪——气体分析的新技术	55
天然气净化流程分析	70
6. 干燥过程中天然气含水量的检测	70
7. 间接加热的热电阻湿度变送器的研制	76
8. 双甘醇和三甘醇中水分的测定	82
9. 加压净化天然气中单乙醇胺含量之测定	91
硫回收流程分析、不分光紫外吸收法	96
10. 硫回收厂监测和控制(H ₂ S)/(SO ₂)比的光度式分析器	96
11. 用于硫回收回路的光度计比例分析器	107
12. 简单的流程光电分析器	110
13. 提高硫产量的分析器	122

四、硫回收流程分析、气相色谱法 -----130

14、提高硫回收率用快速控制气相色谱仪 -----130

15、用气相色谱法在线分析烟道气及其他流程
中之二氧化硫 -----133

16、石油工业的流程分析器的现状和将来 -----153

17、硫的最大回收 -----160

18、环境保护的需要规定了天然气净化和回收
硫 -----167

19、用流程色谱仪表分析和控制硫回收厂尾气
中 H_2S / SO_2 的浓度比 -----171

五、硫回收流程分析、滴定法 -----181

20、硫最大回收用滴定比率测量仪 -----181

六、硫回收流程分析，不分光红外线吸收法，参

见本译文集第2篇 -----186

七、烟道气流程分析 -----187

21、排气中的二氧化硫自动测定仪 -----187

22、监视排烟用激光雷达 -----187

八、可燃气体检测报警	208
23、研制识别型气体探测器	200
24、碳化氢(碳氢化合物)气体检测装置	216
九、分析仪器的维护	223
25、溶液电导率 SO_x 计的精度维护和维修	223
26、不分光红外线 SO_2 计的精度维护和维修	227
27、不分光紫外线 SO_x 计的精度维护和维修	234
28、相关分光 SO_2 计的精度维护和维修	240
十、分析数据处理	245
29、对色谱法综合分析天然气结果的处理	245

一. 发展趋势、动态

1. 分析仪器的技术动向

[日本] 山下直

前言

分析仪器特别是流程工业用的工业分析计最近的技术动向主要有以下几方面。

①和计算机联合使用可以加快分析速度缩短分析时间。②为了提高设备投资效率，要求用一台仪器进行多成份的分析。③因为设备的性能提高了，因此要求分析仪器有极高的灵敏度。④要减轻劳力就要求发明不需维护的分析仪器。⑤为了改善环境要求有监视或控制公害发生源的分析仪器。⑥为了安全操作防止事故，设置了保安用的分析计，并且在危险场所设置就要求有防爆构造的分析计。⑦为了减少操作人员，就要求有和所谓的实验室数据相一致的分析计。上述的环境计测和实验室分析都另有记载，下面用实例说明这些技术动向。

1. 高速化的实例

流程用的气相色谱，分析周期一般是5~15分钟，其中有的是30分钟。响应快的程序例如脱硫装置中，控制 H_2S/SO_2 比值等等的分析时间是有些太慢了。这次Honey Well公司发明的高速气相色谱是值得注意的。这种方式可谓是阿波罗的副产物。它的心脏部分有个特制的切换阀，每次的样品量是 μl 数量级的。并且柱子特别细，长度是几十厘米。因此分析时间一次是10秒，30秒为一周期就得到数据。这种方法已在乙烯设备、空气分离设备、合成氨设备、天然气精炼中应用，希望能推广。存在的问题是微量样品能否稳定地采集，柱子短分离性不太好。

除此外氧化锆氧分析计的出现也是高速化的实例，只要求分析计内部的对换（打走加打打）时间由此缩短分析时间。在磁式氧分析计中不用磁气风 Servomex (Taylor 公司) 的啮轮式* (ガンヘル) 仪器响应快，这些好象能广泛地用于汽车排气的测定等等方而。

在石油化学设备中测定气体中的微量水，这在过去是个悬案，自从 du Pont Instrument 公司发明了振动式分析计后，大体上就解决了。

2. 多组分同时分析的实例

以往的光学式分析法，总是以红外线为代表，用来分析特定的物质。但在 1968 年，Barringer 发表了利用相关技术同时分析多组分的光学方法特别地引人注意。在这里介绍酒井氏的方法。

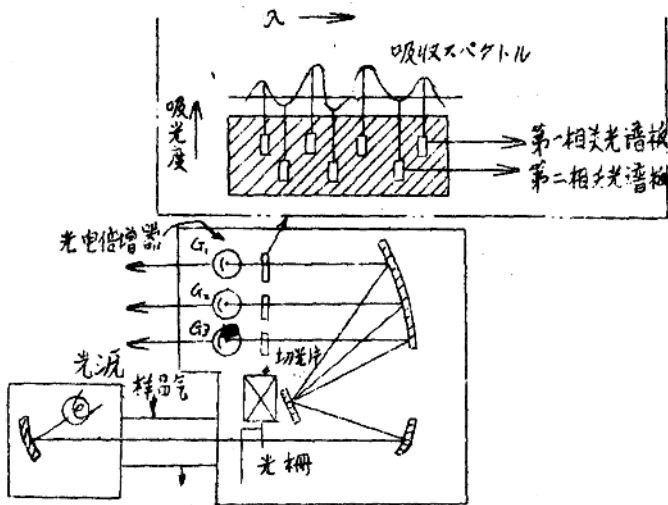


图1 相关分光法进行多成分的测定

* 是测定被啮轮形物体的磁铁吸引力的方式。

如第一图所示的光学系统中导入样品气。根据光栅分别为不同谱图的光进入相关光谱板被送到光电倍增器（フオトマル），在相关光谱板根据被测气体的吸收特性设置了狭缝。如图所第一狭缝对应波峰，第二狭缝对应波谷，由入口的切光片（チヨツペ）放射出交替光，各种成分气体的吸收特性是不一致的。根据两者比，就可知道被测气体的成分。

现在被研究的是同时测定烟道气中的 SO_2 、 NO 、 NO_2 。也有时采用激光。把测定室直接插入烟道中都是可能的，这就可能实现不用采样装置的分析计。不过现在这种分析计价格高，真正实用化还需一定的时间。

3. 高灵敏度的实例

第一表说明了几种实例。这当中的化学发光法是在两种气体混合时，利用发出的和气体浓度成比例的光。

在1971年，做为测定大气中臭氧浓度的方法而被EPA（美国的环境保护厅）采用，引起了极大的注意。近几年来分析汽车排气中的 NO 也使用了此法，技术上得到很大进步。此外，用化学发光法测定 SO_2 、 CO 、 NH_3 也是有这个可能性。

FPD法是 *Flame Photometric Detector* 的缩写，做为焰光分析的法是比较古老的一种。近年来做为分析臭气的装置用于气相色谱的检测器上。FPD在氧过剩的氢焰中导入硫化合物时，就会发生 $300 \sim 423 \text{ nm}$ 的光。用光电倍增器（フオトマル）检测就会发出和浓度成比例的信号。此法非常灵敏有 $5 \sim 10 \text{ ppb}$ 的灵敏度。总硫分不要用色谱柱子用 FPD 就很容易地测定出。

第一表 根据高灵敏度改变分析法的实例

分析对象	低灵敏度场合	高灵敏度场合
油中硫分	放射线式 (0~3%)	荧光X线式 (0~0.1%)
排气中的SO ₂	红外线吸收法 (0~200 PPm)	溶液导电率法 (0~50 PPm)
		FPD法 (0~1 PPm)
排气中的NO	红外线吸收法 (0~300 PPm)	化学发光法 (0~1 PPm)

注: () 内是标准限度

4. 向着不用维修方面的努力

一般地气体分析仪和处理液体的分析计因为会有脏东西所以必需维修。第2表是改良分析计的测定方法或是装上附属装置减轻维修的次数的实例。特别是PH计在脏的场合使用，必须要考虑对策。例如在石油冶炼和石油化学设备中对于聚合物、橡胶状的物质能充分洗净的方法还未发明。用户和厂商协同一起来解决是必要的。

第二表 考虑到维修的改良实例

	改良前	改良后
PH计	检测PH的玻璃膜脏了，灵敏度降低了。	用超声波或机械地把膜面洗净

濁度計	檢測濁度的測定 室窗脏了	用超声波把窗洗淨或采 用不要窗口的構造，例 如利用表面散射或落下 流的方式。
沸點計	以往的产品使用 电路切换电磁阀， 这种工作中不好 的情况是多的	采用空气起动机
溶解氧 分析計	因为隔膜脏了显 示降低	间歇地喷射喷流冲洗干 淨

5. 公害检测器的发展

近年来检测公害的分析计发展很迅速，在石油关连的设备中特别引人注目的是公害分析计，其中有排气分析计、排水油分析计、排水中的TOD计。在此作个简单介绍。

排气成分的各种分析仪器，以往也有叙述，近年来又出现许多种，种类日益增多，把这些汇集到第三表。各有长短，选择时要听取专家的意见。排水中的油分最近又特别地作了严格地规定，各企业都伤脑筋。汇集了市售的各种仪器例于第四表。所有方式都难于和JIS法相关，今后需研究的问题很多。（省略一段和两个表）

第三表 排气分析计的技术发展

对象	以往的方法	新的方法	美连的流程
O_2	磁式(磁气风)	氧化锆式 电流式 室式 磁气式(哩轮式)	锅炉 加热炉
SO_2	溶液导电率法* 红外线吸收法*	FPD法 紫外线吸收法	锅炉 加热炉 脱硫流程
NO_x	沙尔兹曼法* 紫外线吸收法	化学发光法 紫外线吸收法	锅炉 加热炉
H_2S	醋酸铅滤纸法	FPD法 紫外线吸收法	脱硫程序
粉尘	滤纸重量法* 粉尘管道法*	光散射粒子 计数器	锅炉

* JIS 制定的

6. 保安分析仪器的作用

因为各种原因，最近设备发生的事故很多，事故发生后设备再运转需一个很长的时期，因此即使使用相当大的投资，事前就能制止事故也是合算的。

保安用的计测器包括直接保护人生命的有毒气体检测器和防爆的可燃气体检测器这两种。现代设备中用的各种主要的保安分析仪器都登在第六表上。这里固定式和携带式都一起出售并且给

于按装。

分析计中有一些是把可燃性样品引进内部，里面有个点火源，需注意使用。例如 FID 的气相色谱、沸点计、闪光点（フラッシュポイントアナライザ）分析器。在昭和 45 年 3 月以前设置的设备即使不是 JIS 防爆设备也都是好的。希望今后能继续采用一定是合于防爆规格的分析计。第七表是到现在为止被承认的分析计一览表（国外的规格例如 NEMA、VDE 等都被日本承认，进口仪器时要注意）。

第六表 保安用分析计一览表

仪器名	用途	设备	原理
微量 O ₂ 计	防爆用	石油化学	O ₂ 室
O ₂ 计	防止缺氧	N ₂ 试道储存器	隔膜式 O ₂ 室
可燃气体计	防爆用	H ₂ /CO/CH ₄ HC	白金催化剂 半导体
CO 计	防止事故	氧化性气体	电池式、带式
H ₂ S 计	防毒用	脱硫设备	
Cl ₂ 计	防毒用	注入 Cl ₂ 装置	

第七表省略

7. 实验室分析

过去从程序分析仪器得到的数据，只是用做操作过程中的

针，还没有必要用来保证产品质量。但是近来实验室设备不足和公害制度的加强等原因，流程用分析计的数值直接当做管理产品质量的参数来使用这种倾向是加强了。实验室分析方法一般比较麻烦，这些方法死样地带进流程中那么分析仪器的价格就提高了。这方面气相色谱仪等等是大体同样的操作，如果没有粒子老化等等的问题是有用的。再有石油精炼管理用的沸点计等等如果是间歇式的就会报导出能得到和 ASTM 有较好的相类这样的情况。既便在公害测定方面 COD、SS (Suspended Solid) 等等，人工分析方法正在成为流程分析计的方法所以可预料数据的相关性都是较好的。另外为了依实验室分析自动化和省力化进行了一系列实验，有关这些参照文献 3)、4)。

结束语

过去流程用分析计最重要的问题可以说是采样装置，可是通过长期的努力，这正成为相当定型化了的解决策略，例如副反应废气 SO_2 的采样装置，原来事故很多，最近几乎都解决了。今后要用节省资源这样的新观点来看待分析计，需要用户和厂商协力解决问题。

[附记 1] 公开处理流程用分析计的问题的机关如下：

计测自动控制学会分析计分会。

石油学会流程计测化委员会。

[附记 2] 昭和 44 年 5 月以后公害用分析计的大部分和计重、压力计等同样地要接受国家的检验，反之则不能使用，购买时需注意。

参 考 文 献

- 1) 酒井・金子：相関分光法による排ガス中の NO , NO_2 , SO_2 の同時計測，計測自動制御学会分析部会第1回部会資料 (1974)
- 2) 沸点計，計装，Vol. 16, NO. 12, 59 (1973)
- 3) 山下：続実験室の自動化，オートメーション，Vol. 14, NO. 13, 64 (1968)
- 4) 山下・引馬：分析データの自動処理，日刊工業新聞 (1970)

(译自《石油と石油化学》18卷3期) (张静译 曹善之校)

2. 法国 S.N.P.A. 硫厂的最佳化控制

M.J. Carmassi 和 J.P. Zwilling

S.N.P.A. 发展出一种最佳硫回收装置的操作工艺。这种方法基于连续工作并完全自动。这就保证了硫排失最小同时对空气污染也是最小。S.N.P.A. 方法在其 Lacq 天然气净化装置上于 6 个月内即可收回投资，一年可生产 150 多万吨硫。这套装置使 S.N.P.A. 成为世界上第三位生产硫最多的厂家。表 1 指出回收硫在硫来源方面的比重与 Frasch 法及矿物来源相比较得到惊人的增加。

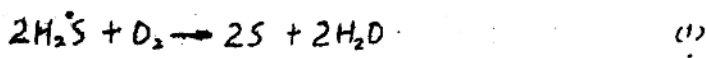
表 1 回收硫产量的增长速度

年 分	1950	1955	1960	1965
世界产硫量 * $\times 10^3$ 吨	6900	7630	9330	13260
来源于 Frasch 法	6100	6330	6350	7910
来源于回收	400	840	2520	4900
来源于矿盐	400	460	460	400

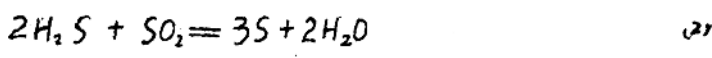
* 除苏、罗、波等国外。

典型方法

Lacq 装置与其它所有的硫转化方法一样基于经典的 Claus 法 (图 1)，取源于天然气或炼制煤气中的 H_2S ，把 H_2S 用空气氧化成硫及水，总反应式是



实际上方程(1)需分两步进行，第一步是由1/3的H₂S被氧化成SO₂，此SO₂再与剩下的H₂S反应生成硫及水，如方程(2)所示：



在燃烧炉中一定程度上出现这两种反应，一部分硫在混合气冷却时被凝集而从炉中分出来。这种反应气体随后再被多次（通常2到3级）加热，催化转化而使反应完全。每一级催化转化之后，气体被冷却而硫以液体状态分离出来。过程中放出大量的反应热，可用来产生蒸汽，这种蒸汽可直接作为流程中的动力来源或者输出作其它用途。

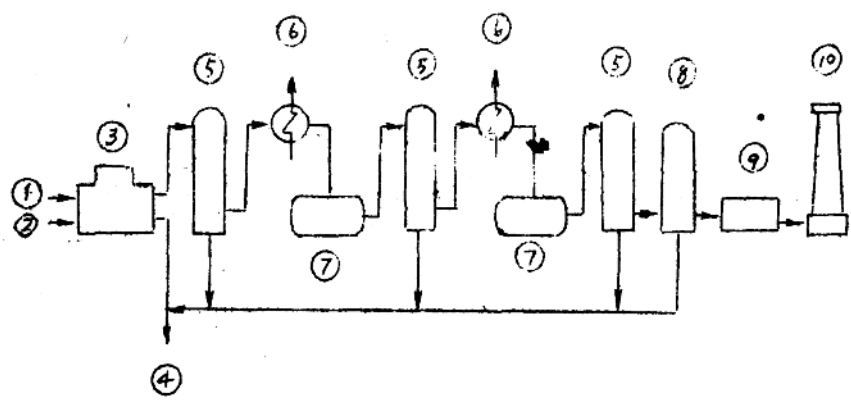


图1 经典 Claus 法流程图

- ①—天然气 ②—空气 ③—燃烧炉 ④—硫 ⑤—冷凝器
- ⑥—预热器 ⑦—催化转化炉 ⑧—凝集器
- ⑨—焚化炉 ⑩—烟囱

从最后一级转化炉出来的尾气含有从原来酸气中带来的 N_2 ， CO_2 ，水蒸汽及少量的硫化物。由于流程中输送气体情况的稍许变化能使工厂排空废气中硫化物的浓度造成可观的影响。显然这就要求严密地控制尾气中硫化物浓度使致最小。通常的控制连续和手动调节是基于定期分析尾气，这对实现硫装置的最佳工作是不能胜任的。S.N.P.A. 自动控制系统连续地维持尾气中硫化物为最低浓度。

系统的功能

S.N.P.A. 与 *Compagnie Française Thompson-Houston* 合作，在硫转化环节上发展出一种完全自动化和最佳化的系统。这个系统（见图2）具有下面几项功能：

(1) 连续地保持进入燃烧炉混合气中恒定的 H_2S 对空气的质量比，补偿酸气和空气在温度和压力方面的变动。

(2) 连续地分析尾气中的硫化物。

(3) 结合功能(1)和(2)能连续监视系统于最佳控制。这个系统能把操作上的变化保持在几乎测量不出的程度上，而使尾气中硫的跑失非常微小。这个系统包括了 *Batelle Institute*，*Com-Fan Thmo-Hous* 及 S.N.P.A. 发表的专刊，并已在 *Lacq* 企业化。

(4) 独立于上述控制系统之外而可以组合在一起的另一系统¹，用来维持恒定的催化转化入口温度。这个系统对于应用在采用辅助燃烧炉或借助于气—气交换对反应气体的再加热方面是有效的自动化

基本的控制单元保证工厂进气端空气和酸气保持恒定质量比。空气流是以连续测量空气和酸气流的速度和压力来控制，而借以驱动空气管路上的一个控制阀。这部分功能表现在图2中的单元1。进一步的控制以单元3来体现，它保证了系统中空气对酸气的质量比不但恒定而且为最佳情况，它是从装置在硫转化单元尾气部分的连续测定硫排失的分析仪器里取得信号的。

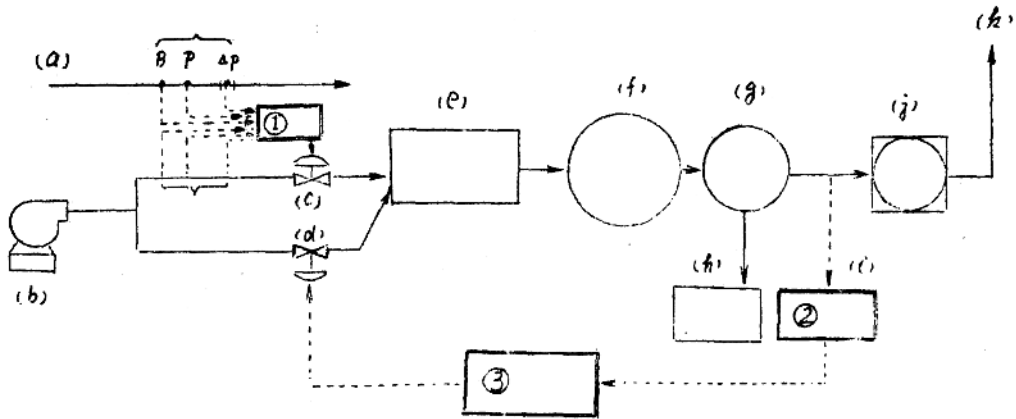


图2 采用了三种独特功能的最佳化方框图

(a) — 酸气；(b) — 鼓风机；(c) — 空气流量；(d) — 辅助空气流量；
 (e) — 燃烧炉；(f) — 催化转化炉；(g) — 液流冷凝器；(h) — 硫贮存
 放；(i) — 硫排失；(j) — 焚化炉；(k) — 监测器；(A) — 通灯窗。

由于尾气中的硫以不同的形式存在，如硫蒸汽， SO_2 ， H_2S 以及可能存在的 CO_2 ，这些化合物在分析之前都需转化成 SO_2 。将被测的尾气与恒定流量的净化煤气及空气在一个小型焚化炉中进行燃烧。在焚化炉中，气体燃烧反应后，全部硫化物变成 SO_2 ，然后通入连续分析的红外气体分析器测定并记录 SO_2 的含量。对于硫跑失值的测量精度与真实值的误差小于 $\pm 3\%$ 。这能够满足于取得尾气中含硫量的相对值并观察到这些数值的变化。

此外，焚化炉中的温度是被连续测量和记录的。当空气对酸气的流量比出现变动而引起 H_2S 浓度的增加，这时炉温就上升。所以这作为系统失调的另一种指示。系统的这一特性是工厂中自