

# 一款实时的碳氢气体组分分解和测量的碳氢化合物光谱分析仪

Duane Sword, MKS Instruments, Inc.  
ISHM Class #5065.1

---

## 介绍

### 可替代传统气相色谱的全光谱实时分析

一款特别的全光谱，实时，无人值守传感器平台技术已经问世，可以用来分析碳氢气体混合物，能够分解出每一种轻碳成分，并进行定量，比如：C1-nC6烷烃，高浓度范围的硫化氢，和二氧化碳。这款全光谱传感器平台技术不仅可以进行实时组分分解而不必像传统色谱那样要求先进行组分的物理分离，更可以对天然气管线的能量成分监控，提供快速，精确，可重现的C1-C9成分的总英热/高热值数据，这些数据可以和传统色谱的方法一一对应。

在天然气和生物气应用中，已经能够对烷烃，炔烃和烯烃进行痕量级到百分比级的组分监测。气流通过式光谱传感器提供了无人值守，实时，没有耗材的分析方法，适合用于在线燃料分析，燃烧控制，管道气体质量控制，英热/热值测量和多种石化监测应用。光谱平台的配置同样可以监测痕量级的多种成分，例如：一氧化碳，二氧化碳，水份，在全范围内的精度和线性度上达到传统NDIR(非分光红外)测量方式所不能达到的级别。

这款创新的具备气相色谱能力的光谱系统，由一个光谱仪，一个直通取样单元，一个单一原理感光检测器和电子线路组成。这款光谱仪使用一个可调波布里-伯罗组件来提供高光学展度的波长扫描。先进和特别的处理软件以及化学计量学运算法则可以提供高精度和稳健的成分分解结果，同时可以补偿由于压力/流速及温度变化引起的光谱非线性变化。环境的适应性测试包括操作温度，震动和晃动的适应性测试已经完成，将出具报告。

一个被预先设置好并经过测试的用来监测天然气质量的系统，可以测量甲烷，乙烷，丙烷，正丁烷，异丁烷，丁烯，乙烯和二氧化碳。要对该系统完成多种实验室和现场测试，包括对多种样品和气相色谱一起进行一一对应测试比较，例如燃料混合气体，天然气和井口气。对同一组燃气混合物进行测试分析，TFS系统的读数和一款工业气相色谱对比，两台仪器的读数差异在0.5BTU之中。使用该系统可以大大地降低了成本，复杂度，维护量和分析响应时间。

### 用可调滤波光谱技术可以不用对样品进行物理分离，而实现对碳氢化合物的成分分解

对烷烃气体C1到C6的定量分析（甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，戊烷，一直到正己烷）在许多应用里是非常重要的，包括天然气和生物气产品的BTU测量和质量分析。在北美管线中，C6+的含量水平典型地在0.2%以下，就会受到关注。

考虑到其高选择性的分离混合物里每种单个成分的能力，直至今日，气相色谱仍然一直是该应用的主要被采用的测量技术。替代方法包括基于热值仪（也被叫做残余氧仪）技术平台的方案，但这些仪器通常都非常昂贵并且需要昂贵的维护和服务。

一款采用革新全光谱技术的在线和实时的气体分析仪，即具备和基于传统气相色谱技术监测系统一样的灵敏度和专一性，同时较之更有效率，更能大大降低使用成本。

基于可调滤波光谱技术的硬件平台提供了快速，牢固，高精密度的光谱扫描，波长从紫外到可见光再到红外。这款独一无二的分析仪能够在多种燃料气，包括天然气和替代燃料气中测量出C1-nC6成分，测量分辨率达0.01%，选择性高。

就像表一显示的，基于可调滤波光谱技术的分析仪具备几项显著的特性。

	Precisive® (TFS™)	气相色谱-热导检测器 (90% 用在天然气)	热量计 (余氧)	折射计 (气体密度)
混合物分解	是	是	否	否
精度	高	高	高	低
测量稳健性	高. 永久校正, 不需要干预	低. 要求现场再校正	低. 要求现场再校正	低. 易被其他气体干扰
取样要求	气体通过时直接测量, 没有消耗品	现场支持 气体和基础设施	现场支持 气体和基础设施	低
响应时间	几秒	2 - 5 分钟	几秒	几秒
总的使用成本	低	高	高	低

图表 1 - 比较不同碳氢BTU检测技术的关键属性

这种新的可调滤波光谱思路发展出来的技术，通常分析上和气相一样有效，但要明显更有效率（在时间和运行成本方面）。

适用TFS技术的应用包括：

- 天然气的保管传输和计量应用（上游和下游）
- 碳氢化合物生产处理工业（HPI）（即：烯烃/乙烯生产处理，混料工艺，和具体的燃烧气体）
- 工业用气生产使用的工业气空气分离单元ASU），生产一氧化碳，二氧化碳，四氢大麻酚和水分
- 天然气钻探，陆地和海洋井勘探（录井）
- 发电厂（即：燃烧室，燃气轮机，混合再生电厂，燃烧引擎）
- 燃烧和排放监测
- 天然气/液化石油气/液化天然气的运输和储存
- 在天然气中的痕量级二氧化硫杂质
- 天然气中痕量级水分
- 常量（百分级）二氧化硫监测
- 燃料混料（天然气，丙烷，液化天然气，液化石油气）例如：BTU目的或者水汽压力控制

## 基于TFS原理的碳氢化合物分析仪具备的核心价值

全光学TFS技术平台的核心测量原理是基于NIR/IR（近红外和红外）吸收光谱，加上先进的频谱分解分析法。基本工作原理是在特定的频率或者波长下，分子吸收光的辐射。

每种碳氢化合物的吸收光谱都是特别唯一的，因此这可以当成一种“指纹”特性，被用来分解（唯一地，可识别地）化合物成分。依靠系统的分辨率，吸收的强度和分子的浓度是成正比的，这可以用来计算出成分浓度。

虽然用光谱分析碳氢化合物这个想法已经有了许多年，但要在现场真实使用环境下实施该方法，尤其会遇到三个重要的挑战。

1. 光谱严重重叠，就像在图一中可以看到的甲烷，乙烷，丙烷和正丁烷的中红外吸收图谱。在其他碳氢化合物波段内包括近红外波段，这种情况同样也是真实的。
2. 光谱存在非线性；这让稳健和高选择性测量变得非常困难。
3. 仪表测量和环境条件的变化对光谱的反应也带来影响。

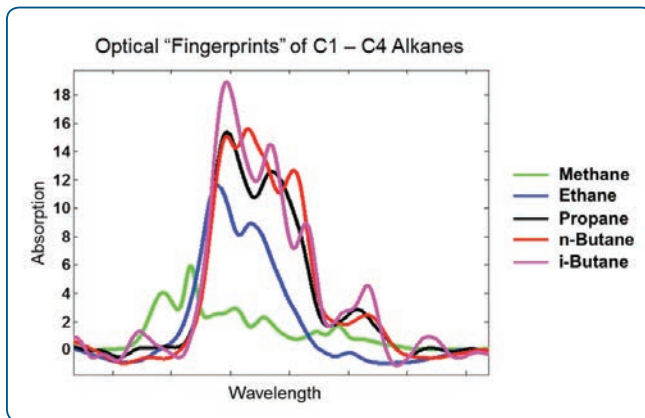


图 1 - 记录了需要分解分析的轻烃的高重叠光谱

系统由一个分光仪，一个气流取样室，一个单元素光检测器和电子线路组成。分光仪使用一个特别的可调法布里-珀罗组件提供高展度的波长扫描。定制的法布里-珀罗组件被用来专注于特定的波谱段或者区域，这些波谱段和区域针对目标化合物有最佳的吸收光谱，并可以隔离那些潜在的干扰和背景气体。

更进一步，TFS设计对样品在一个或者几个目标波段内扫描，以提供目标频谱区域的光谱或者指纹。一种先进的光谱处理和化学计量学运算法则提供高精度和稳健的成分分解性能，同时补偿由于压力，流速和温度变化引起的多种光谱非线性。

TFS分析仪的灵敏度通常被发现和FTIR（傅立叶红外）仪表是一样的。通过研究后众所周知，因为多种原因FTIR的测量灵敏度要大大优于NDIR。装备的检测器更加灵敏，光通量更高（简称：贾奎诺利益），造就了极低的噪声水平，快速扫描能够综合几次扫描，以降低测量的随意性噪声到任何期望的水平（简称信号平均）。

全光学TFS技术平台提供：

- 为在线碳氢化合物加工处理和气体管线质量保证应用服务的实时测量
- 多组分测量（定性和定量）
- 永久型校准以及非常低的零点漂移（建议一个月或更长一次的零点重置）
- 既不需要仪器载气，又不需要仪器燃料气（不像GC-FID 类仪器）
- 远程和无人值守部署，不需要经常人工干预（远程重置零位）
- 强壮的线性度覆盖全部测量范围内
- 出现操作温度，压力和湿度水平变化时，仪器仍然稳定工作。

除了成本，复杂度，高维护要求，校准和色谱柱，耗材和相当慢（~3分钟）的响应时间，对于碳氢化合物的监测，压倒性的选择是气相。

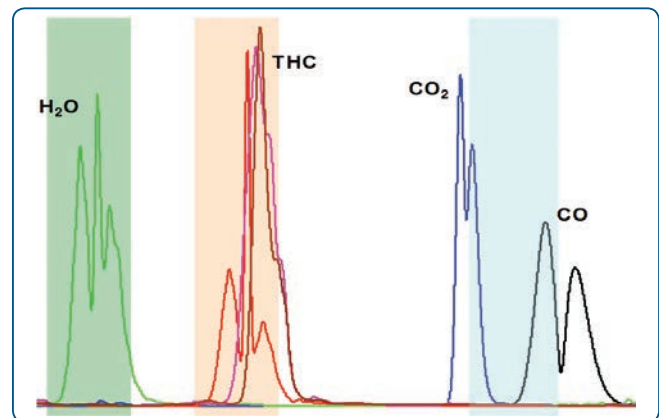


图 2 - 一个装备了波长扫描技术的基于TFS技术的测量传感器

采用TFS技术的测量系统结构，简单，稳健和划算（成本效益好）

实现基于TFS平台的一个测量系统。通过其硬件和软件设计解决了这三个挑战。TFS硬件表现出高分辨率的光谱扫描，纪录的光谱能很好地定义光谱特性。TFS这些突出能力是和基于其他过滤器技术的光学分析仪比较而得出的，例如NDIR（非分光红外）。

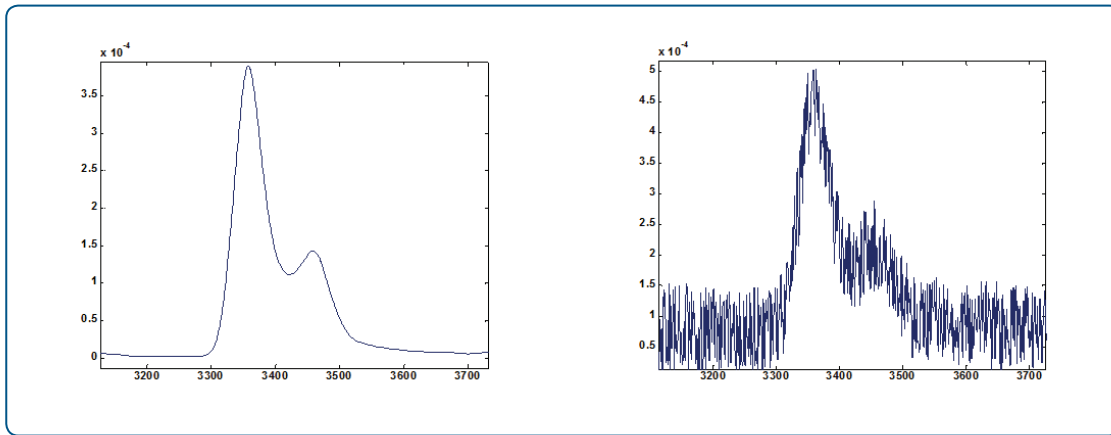


图 3 - 左边的光谱图来自于TFS分析仪，右边的图来自于一款传统光栅型或二极管矩阵型仪表，针对同样样品并在同一波长上。考虑到脆性，极好的信噪比，轮廓清晰的波峰和波谷，以及返回到基线，TFS平台扫描波形所获得的光谱将更好地应对有重叠光谱成分的化合物。针对目标化合物将光谱区域调整到最佳，然后扫描，TFS通过其运算法则进行光谱处理和数据处理，以解决由于光谱的非线性，峰值漂移和其他光谱的变动特性所带来的挑战。

一个能在紫外到红外区域内运行的并提供广泛用途的光学平台，顾及到了范围广泛的多种化合物，可以用在不同的要考虑常量组分和痕量杂质检测的应用场合。

丰富的光谱信息（轮廓清晰的波峰和强壮的底线回归）然后被注入专用的软件运算法则，分解和分析信号，用来计算每一种化合物成分的浓度。运算法则还可以纠正光谱的非线性和仪器及环境的变异，比如温度和压力变化。

现场安装包括在如此严酷的环境下，严寒温度，在汽车火车运输中心；冻土带；紧挨在气体钻探设备的旁边（被称为录井），还有一些敏感应用，精度和实时数据时关键，例如工业级燃烧室，用于保护和优化控制系统。不像许多其他光学或者振动光谱仪器，TFS技术思路是机械简单和牢靠。实际上TFS传感器简直就是由技术工人拧接出来的，不需要光学部件的精密配合，不像有些需要装配复杂镜子，滤波器，光栅或者激光的纤弱系统。不像FTIR（傅立叶红外），CRDS（光腔衰荡光谱技术），或者TDLS（可调二极管激光光谱），TFS是一款更可靠，易于安装，维护简单，和成本效益好，在许多场合替代气相色谱的可靠型分析仪。

## 不足之处和其他考虑

一个光学红外吸收系统最显著的不足就是没有直接检测同核双原子成分的方法，例如H<sub>2</sub>（氢气），O<sub>2</sub>（氧气），N<sub>2</sub>（氮气）。但不管怎样TFS平台可以容易地容纳辅助传感器，例如TDL传感器来进行双原子成分的测量，尽管将这样的辅助传感器集成到TFS系统中，会增加对通过气体室的气流在压力，气体温度和流速上的限制。

## 结论

在过去六年里，行业里已经研制出，并且已经投入使用，受专利保护的第一台全光学碳氢气体分析仪

- 和气相色谱相似的成分分解性能
- C1 - C6，烷烃，炔烃，烯烃
- 在天然气中C1 - C9总BTU/HHV
- 5秒内输出一组BTU 和沃白指数，精确度<0.04MJ/m<sup>3</sup>
- 快速的分析数据更新速度（达到1秒更新一次，典型的T90条件下（在周围环境压力或者制造商推荐的压力下，传感器读出被测气体90%浓度所用的时间）针对C1 - C5应用的更新时间是5秒）。
- 在连续的管线和生产线上检测，不需要载气或者其他消耗品

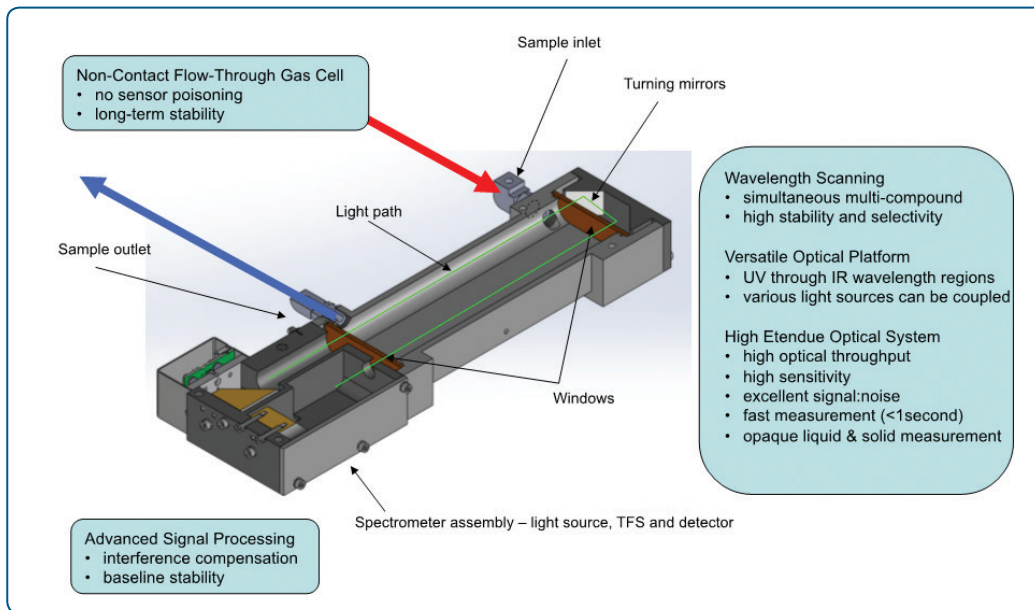


图 4 - 基于TFS的光学气体室和联接在一起的光谱仪截面示意图

- 在TFS仪器的生命期内，只要一次永久性的校准（易于调整量程）
- 多达25个碳氢成分分解通道下，重复性：<0.05%和精确度优于：0.2%

已经得到实践证明的技术和平台

- 超过2500台TFS系统已经安装和使用
- 从第一台仪器开始安装算起，在不到4年的时间里，超过350年累计工作时间

多用途的光谱硬件平台

- 紫外到红外分析仪
- 坚固耐用的设计可以实现无人值守和远程安装

十年来，市场一直在寻找一款能在一些场合下替代传统气相色谱仪，又坚固耐用，可以在任何场合安装使用的分析仪。NDIR不能提供成分分解，精确度和线性度也达不到。FTIR当作一种计量技术，价格太贵，同时功能过多。气相色谱不能提供许多应用场合要求的快速响应，低维护和易于使用这些性能，这些应用包括从发电厂，运输监护，精确测量每个通道的热值，包括天然气；合成气；生物气和火炬气化合物的BTU和水气控制。经过特殊设计和优化，从硬件；紧固件；控制器；和软件达到了可以安装在严酷管线和生产线的水平，Precisive® TFS平台在全球范围内被评估成为在一系列应用中唯一可以替代气相色谱的可靠的方案。