

ICS 71.080.01
G 16



中华人民共和国国家标准

GB/T 33445—2016

煤制合成天然气

Coal-based synthetic natural gas

2016-12-30 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会煤制化学品分技术委员会(SAC/TC 469/SC 2)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院有限公司、中海石油气电集团有限责任公司、新疆庆华能源集团有限公司、赛鼎工程有限公司、山西省国新能源发展集团有限公司、乌海华油天然气有限责任公司、中国石油西南油气田分公司天然气研究院、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、大唐能源化工有限责任公司、内蒙古汇能煤化工有限公司、福州产品质量检验所、北京燃气集团有限责任公司。

本标准主要起草人:邢云、孟令江、李晓、郑珩、侯建国、赵守国、陈钢、高勤、周理、张新波、何洋、杨宽辉、易竖棚、宋鹏飞、杨博、王秀林、张家宏、高振、陈熔、陈玉进、董蓟伟。

煤制合成天然气

1 范围

本标准规定了煤制合成天然气的适用范围,术语和定义,技术要求,检验规则,试验方法,输送、标志、储运及使用。

本标准适用于以煤为原料制取的合成天然气,包括以焦炉煤气、兰炭尾气、炼钢高炉煤气等经过甲烷化工序处理后制取的合成天然气。通常采用管道输送或压力容器储运。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 11062 天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法

GB 12268 危险货物物品名表

GB/T 13609 天然气取样导则

GB 17258 汽车用压缩天然气钢瓶

GB/T 17283 天然气水露点的测定 冷却镜面凝析湿度计法

GB/T 18204.2 公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物

GB 19158 站用压缩天然气钢瓶

GB/T 22634 天然气水含量与水露点之间的换算

GB/T 27893 天然气中颗粒物含量的测定 称量法

GB/T 28727 气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法

GB 50028 城镇燃气设计规范

GB 50183 石油天然气工程设计防火规范

GB 50251 输气管道工程设计规范

JJG 700 气相色谱仪检定规程

JT 617 汽车运输危险货物规则

TSG R0004 固定式压力容器安全技术监察规程

TSG R0005 移动式压力容器安全技术监察规程

TSG R0006 气瓶安全监察规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

煤制合成天然气 coal-based synthetic natural gas;SNG

以煤为原料制取的以甲烷为主要成分的合成燃气,包括以焦炉煤气、兰炭尾气、炼钢高炉煤气等经过甲烷化工序后制取的以甲烷为主要成分的合成燃气。

GB/T 33445—2016

4 技术要求

4.1 煤制合成天然气按高位发热量、氢含量、二氧化碳含量分为一类、二类和三类。

4.2 煤制合成天然气的技术指标应符合表 1 的规定。

4.3 在满足国家有关安全卫生等标准的前提下,对于 3 个类别之外的煤制合成天然气,供需双方可用合同或协议来确定其具体要求。

表 1 煤制合成天然气技术指标

项目	一类	二类	三类
高位发热量 ^a /(MJ/m ³)	≥ 35.0	31.4	31.4
氢(H ₂)含量 ^a (摩尔分数)/10 ⁻²	≤ 3.5	5	供需商定
二氧化碳(CO ₂)含量 ^a (摩尔分数)/10 ⁻²	≤ 2.0	3.0	供需商定
硫化氢(H ₂ S)含量 ^a /(mg/m ³)	≤	1	
一氧化碳(CO)含量 ^a (摩尔分数)/10 ⁻²	≤	0.15	
氨(NH ₃)含量 ^a (摩尔分数)/10 ⁻⁶	≤	50	
固体颗粒/(mg/m ³)	≤	1	
水露点 ^{b,c} /℃	在交接点压力下,水露点应比输送条件下最低环境温度低 5℃		
^a 本标准中气体体积的标准参比条件是 101.325 kPa, 20℃。 ^b 在输送条件下,当管道管顶埋地温度为 0℃时,水露点应不高于-5℃。 ^c 进入输气管道的煤制合成天然气,水露点的压力应是最高输送压力。			

5 检验规则及取样

5.1 检验项目

煤制合成天然气的高位发热量、氢含量、二氧化碳含量、水露点以及在型式检验中发现的不合格或边缘值项目为出厂检验项目。

5.2 管输煤制合成天然气

稳定生产的管输煤制合成天然气应每 8 h 抽样检验一次,当检验结果有任何一项指标不符合本标准相应类别的技术要求时,则按下一类的技术要求再次检验,直至第三类产品的技术要求;同时追溯上一级门站的检验结果,直至生产企业。如再次检验仍不符合,可由供需双方协商解决。

管道输送的煤制合成天然气的取样应按 GB/T 13609 执行,取样点应在合同规定的天然气交接点。

5.3 压缩煤制合成天然气

压缩煤制合成天然气应组批进行检验,一个操作班每天不应少于 1 批。一个批次抽取一份样品进行检验。当检验结果有任何一项指标不符合本标准相应类别的技术要求时,则降级再次检验,直至第三类产品的技术要求;如仍不符合,则判该批产品不合格。供需双方协商解决不符合指标的合成天然气产品。

压缩煤制合成天然气的取样应按 GB/T 13609 执行,取样点由供需双方商定。

6 试验方法

6.1 组分测定与高位发热量的计算

煤制合成天然气高位发热量的计算按 GB/T 11062 执行,推荐采用附录 A 规定的方法测定煤制合成天然气的组分。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气的组分。当测定结果有异议时,附录 A 规定的方法为仲裁方法。

6.2 氢含量的测定

推荐采用附录 A 规定的方法测定煤制合成天然气中氢含量。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气中氢含量。当测定结果有异议时,附录 A 规定的方法为仲裁方法。

6.3 硫化氢含量的测定

按 GB/T 28727 规定的方法测定煤制合成天然气中硫化氢含量。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气中硫化氢含量。当测定结果有异议时,GB/T 28727 规定的方法为仲裁方法。

6.4 一氧化碳、二氧化碳含量的测定

推荐采用附录 A 规定的方法测定煤制合成天然气中一氧化碳、二氧化碳含量;当附录 A 规定的方法无法检出时,推荐采用附录 B 规定的方法。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气中一氧化碳、二氧化碳含量。当测定结果有异议时,本标准规定的方法为仲裁方法。

6.5 氨含量的测定

推荐采用附录 C 规定的方法测定煤制合成天然气中氨含量。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气中氨含量。当测定结果有异议时,附录 C 规定的方法为仲裁方法。

6.6 固体颗粒含量的测定

按 GB/T 27893 规定的方法测定煤制合成天然气中固体颗粒含量。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气中固体颗粒含量。当测定结果有异议时,GB/T 27893 规定的方法为仲裁方法。

6.7 水露点的测定

按 GB/T 17283 规定的方法测定煤制合成天然气中水露点,对于在已知压力下的水露点,可按 GB/T 22634 将其换算到其他压力下的水露点。允许采用其他等效的方法测定煤制合成天然气水露点。当测定结果有异议时,GB/T 17283 规定的方法为仲裁方法。

7 输送、标志、储运及使用

7.1 输送、标志及储运

7.1.1 煤制合成天然气在输送和使用过程中应执行 GB 12268、JT 617、TSG R0004、TSG R0005 的相关规定,遵守《危险化学品安全管理条例》《特种设备安全监察条例》等国家和当地的安全法规。

7.1.2 煤制合成天然气在长输管网输送过程中应满足 GB 50028、GB 50183、GB 50251 的有关规定。煤制合成天然气在管道混输前应在管网上标出“SNG”。

7.1.3 压缩煤制合成天然气的储存容器应符合 TSG R0006、《气瓶安全监察规定》的有关规定。压缩煤

GB/T 33445—2016

制合成天然气钢瓶应符合 GB 17258 和 GB 19158 的相关规定。

7.2 使用

7.2.1 在煤制合成天然气交接点的压力和温度条件下,应不存在液态烃。

7.2.2 煤制合成天然气中固体颗粒含量应不影响天然气的输送和使用。

7.2.3 作为城镇燃气的煤制合成天然气,应具有可以察觉的臭味。燃气中加臭剂的添加应符合 GB 50028 的规定。

附 录 A
(规范性附录)
煤制合成天然气组分含量的测定

A.1 仪器

采用配备热导检测器+氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

检测限(以甲烷计):热导检测器为 100.0×10^{-6} (摩尔分数),氢火焰离子化检测器为 1.0×10^{-6} (摩尔分数)。

A.2 原理

采用多维色谱和三阀四柱切换技术的色谱流程,运用气相色谱法定性、定量分析样品中的目标组分。

A.3 测定条件

A.3.1 载气:高纯氦,流量参照相应的仪器说明书。

A.3.2 辅助气:高纯氢,流量参照相应的仪器说明书;零级空气,流量参照相应的仪器说明书;仪表空气 (≥ 0.5 MPa)。

A.3.3 标准样品:与样品中相应组分含量相近的气体标准样品。

A.3.4 预分离柱:长约 2.0 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装 0.15 mm~0.18 mm 的 SE-30(覆盖有 SE-30 固定相的硅藻土担体),或者其他等效色谱柱。

A.3.5 分析柱:色谱柱 I:长约 4.0 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装 0.15 mm~0.18 mm 的 Porapak Q (一种高分子聚合物),或其他等效色谱柱。该柱用于分析煤制合成天然气中二氧化碳组分含量。

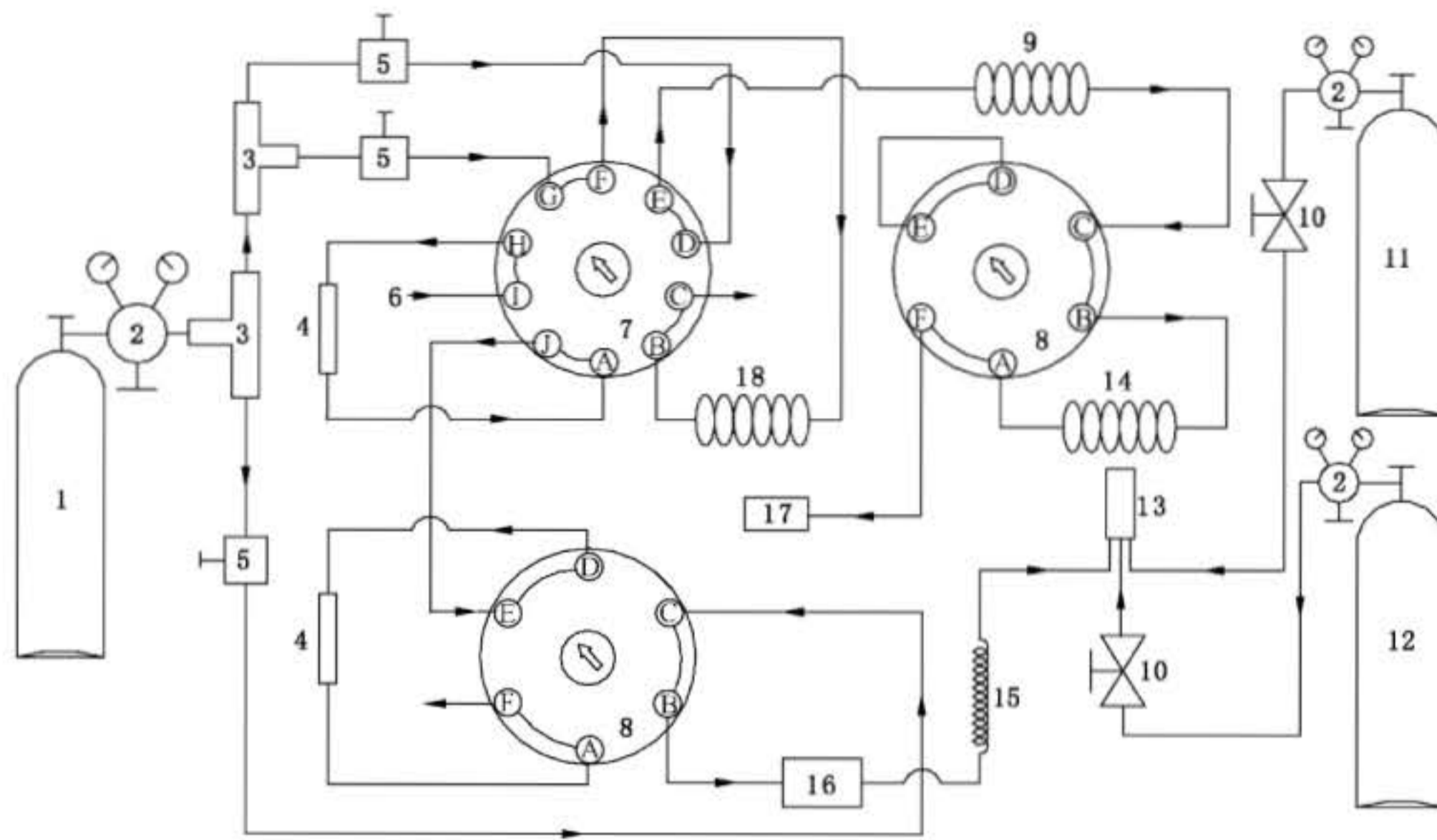
色谱柱 II:长约 2.0 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装 0.18 mm~0.25 mm 的 5 A 分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于分析煤制合成天然气中氢、氧、氮、甲烷、一氧化碳组分含量。

色谱柱 III:长 50 m、内径 0.53 mm,内涂层 10 μ m 的 Al_2O_3/KCl 毛细柱,或其他等效色谱柱。该柱用于分析煤制合成天然气中非甲烷烃组分含量。

A.3.6 其他条件:色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

A.3.7 定量管:1.0 mL。

A.3.8 参考的气路流程示意图参见图 A.1。



说明:

1——载气钢瓶;
2——钢瓶减压器;
3——气路三通;
4——定量管;
5——精密稳压阀;
6——样气进口;

7——切换十通阀;
8——切换六通阀;
9——Porapak Q 填充柱;
10——精密稳流阀;
11——零级空气瓶;
12——高纯氢气瓶;

13——火焰离子化检测器;
14——5 A 分子筛填充柱;
15——毛细柱;
16——分流(不分流)毛细柱进样口;
17——热导检测器;
18——预分离柱。

图 A.1 参考的气路流程示意图

A.4 测定步骤

A.4.1 开机

按照仪器说明书规定开机并设定仪器的各项参数,通过色谱工作站观察色谱仪是否处于稳定的工作状态。

A.4.2 尾气处理

仪器的尾气应进行妥善处理。

A.4.3 测定

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,直至相邻两次测定结果相对偏差不大于 5%,取其平均值。

A.4.4 停机

按照仪器说明书的规定执行。

A.4.5 定量重复性

定量重复性参照 JJG 700 执行。

A.5 结果处理

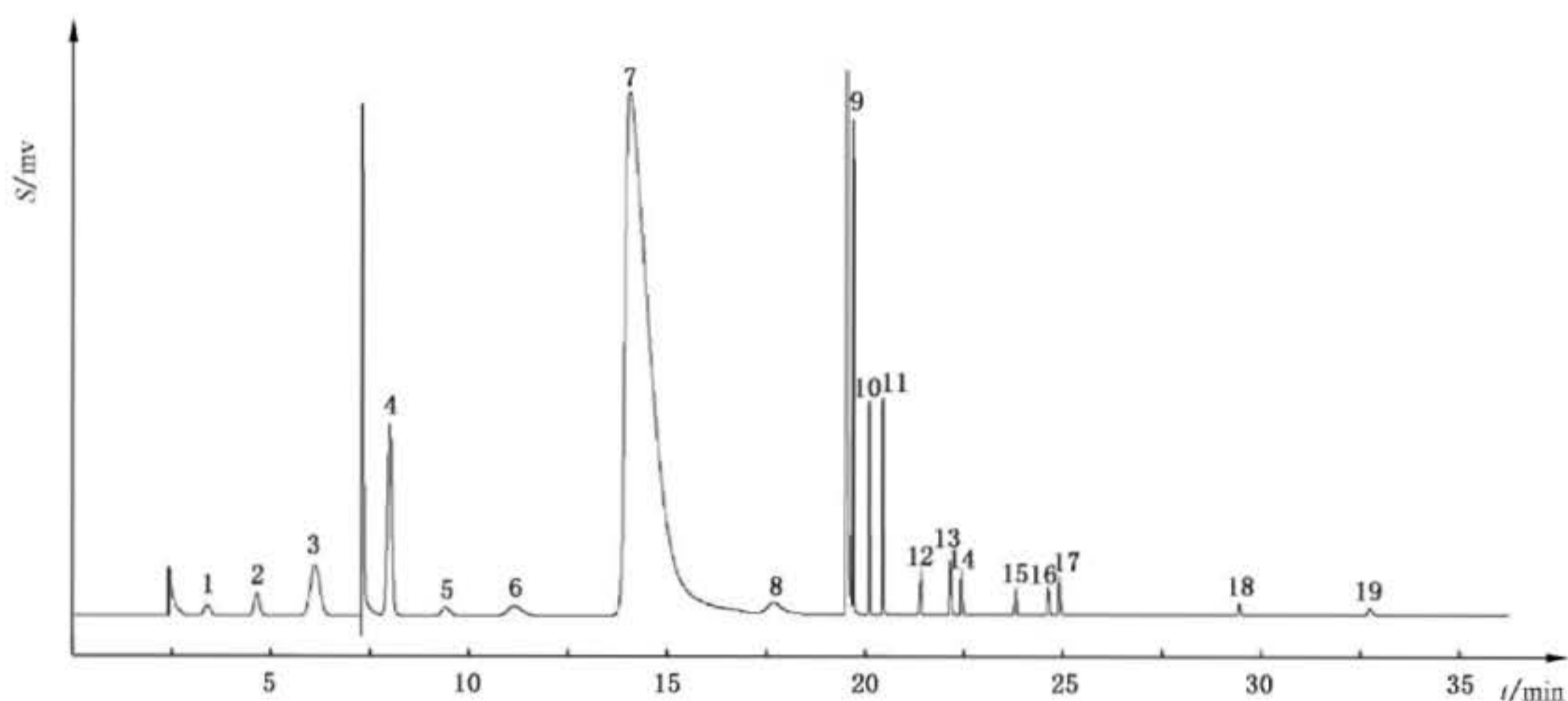
各组分含量按式(A.1)计算:

$$\phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \phi_s \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- ϕ_i —— 样品气中被测组分的含量(摩尔分数);
- A_i —— 样品气中被测组分的峰面积;
- A_s —— 气体标准样品中相应已知组分的峰面积;
- ϕ_s —— 气体标准样品中相应已知组分的含量(摩尔分数)。

典型色谱图参见图 A.2。



说明:

- | | | |
|----------|----------|----------|
| 1——二氧化碳; | 8——一氧化碳; | 14——正丁烷; |
| 2——乙烯; | 9——乙烷; | 15——新戊烷; |
| 3——乙烷; | 10——乙烯; | 16——异戊烷; |
| 4——氢; | 11——丙烷; | 17——正戊烷; |
| 5——氧; | 12——丙烯; | 18——正己烷; |
| 6——氮; | 13——异丁烷; | 19——正庚烷。 |
| 7——甲烷; | | |

图 A.2 典型色谱图

附 录 B

(规范性附录)

煤制合成天然气中一氧化碳和二氧化碳含量的测定

B.1 仪器

采用配备甲烷化炉(镍转化炉)和氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定煤制合成天然气中的一氧化碳和二氧化碳含量。

检测限为 1.0×10^{-6} (摩尔分数)。

B.2 原理

分析柱实现煤制合成天然气中的一氧化碳和二氧化碳组分分离,甲烷化炉(镍转化炉)实现一氧化碳和二氧化碳转化成甲烷后被氢火焰离子化检测器响应,运用气相色谱法定性、定量分析样品中的目标组分。

B.3 测定条件

B.3.1 载气:高纯氮,流量参照相应的仪器说明书。

B.3.2 辅助气:高纯氢,流量参照相应的仪器说明书。零级空气,流量参照相应的仪器说明书。

B.3.3 标准样品:与样品中相应组分含量相近的气体标准样品。

B.3.4 预分离柱:长约 2.0 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装 0.15 mm~0.18 mm 的 SE-30(覆盖有 SE-30 固定相的硅藻土担体),或者其他等效色谱柱。

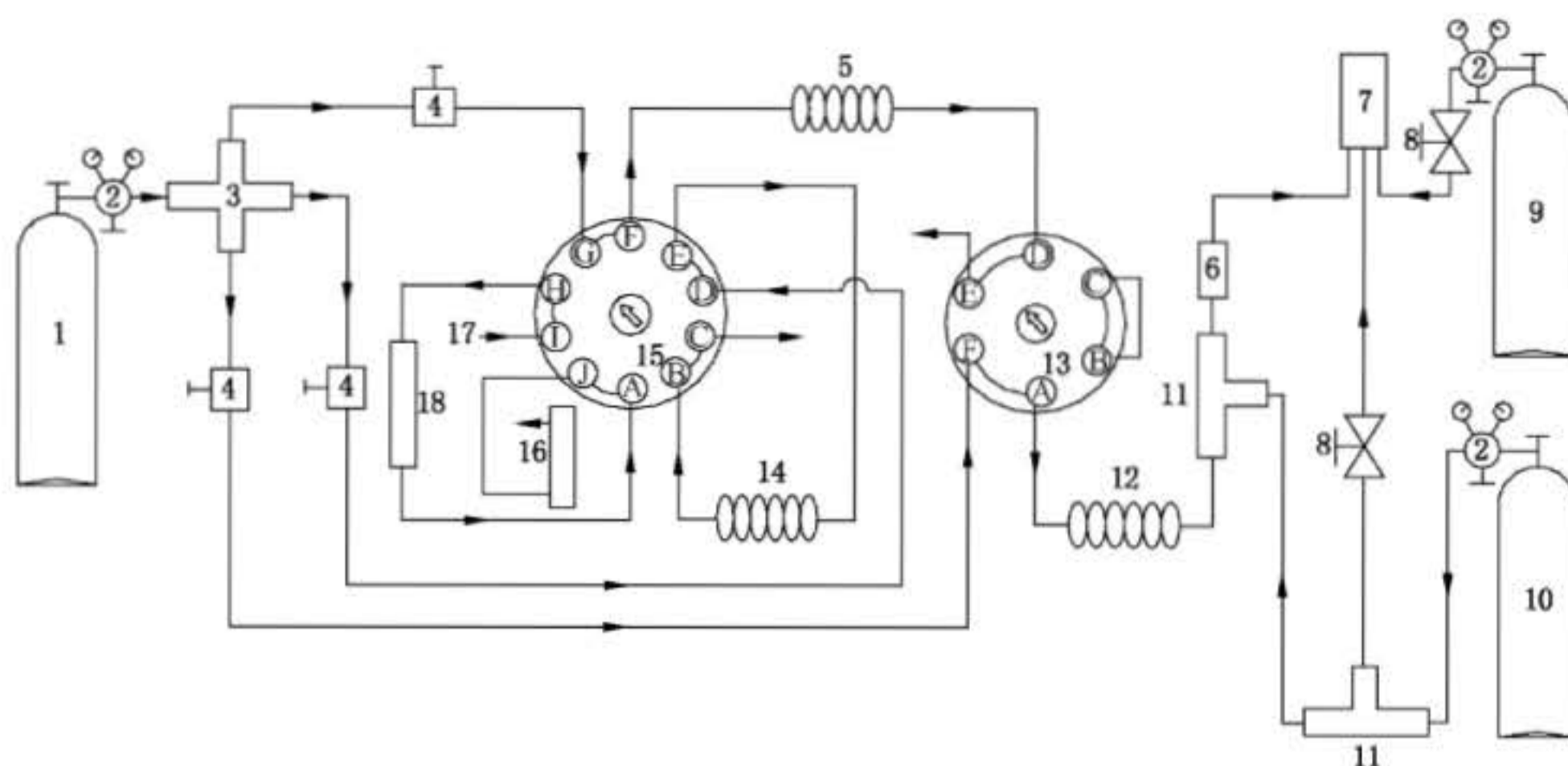
分析柱:长约 4.0 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装 0.15 mm~0.18 mm 的 Porapak Q(一种高分子聚合物),或其他等效色谱柱。该柱用于分析煤制合成天然气中二氧化碳组分含量。

B.3.5 甲烷化炉(镍转化炉):转化率 $\geq 95\%$;温度按使用说明书。

B.3.6 其他条件:色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

B.3.7 定量管:1.0 mL。

B.3.8 参考的气路流程示意图参见图 B.1。



说明：

1——载气钢瓶；
2——钢瓶减压器；
3——气路四通；
4——精密稳压阀；
5——预分离柱 2；
6——镍转化炉；

7——氢火焰离子化检测器；
8——精密稳流阀；
9——零级空气瓶；
10——高纯氢气瓶；
11——气路三通；
12——分析柱；

13——切换六通阀；
14——预分离柱 1；
15——切换十通阀；
16——样气流量计；
17——样气进口；
18——定量管。

图 B.1 参考的气路流程示意图

B.4 操作步骤

B.4.1 开机

按照仪器说明书规定开机并设定仪器的各项参数，至各参数处于稳定状态。

B.4.2 尾气处理

仪器的尾气应进行妥善处理。

B.4.3 测定

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次，直至相邻两次测定结果相对偏差不大于 5%，取其平均值。

B.4.4 停机

按照仪器说明书的规定执行。

B.4.5 定量重复性

定量重复性参照 JJG 700 执行。

B.5 结果处理

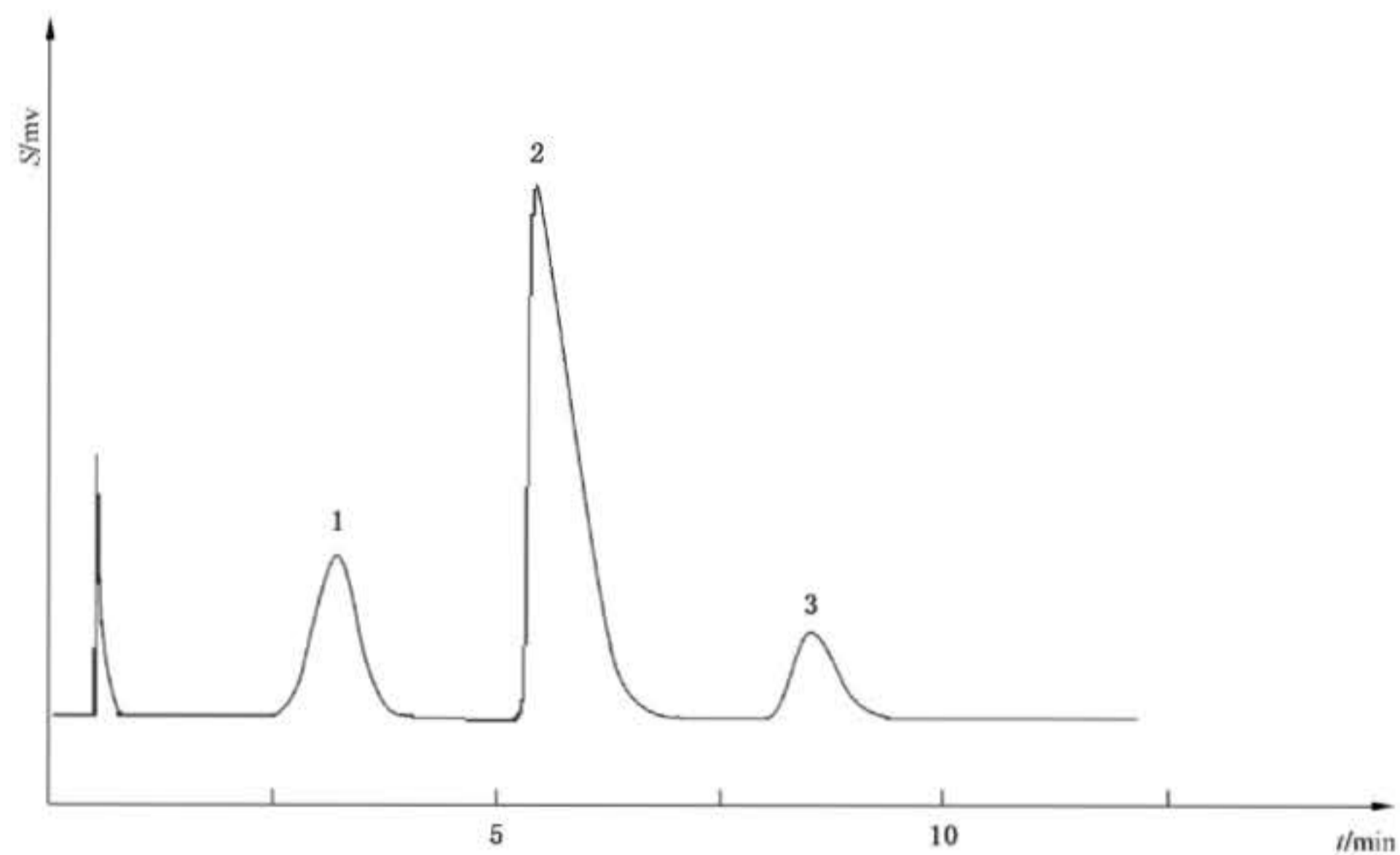
各组分含量按式(B.1)计算：

$$\phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \phi_s \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

- ϕ_i —— 样品气中被测组分的含量(体积分数)；
- A_i —— 样品气中被测组分的峰面积；
- A_s —— 气体标准样品中相应已知组分的峰面积；
- ϕ_s —— 气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数)。

典型色谱图参见图 B.2。



说明：

- 1——一氧化碳；
- 2——甲烷；
- 3——二氧化碳。

图 B.2 典型色谱图

附录 C

(规范性附录)

煤制合成天然气中微量氨的测定

C.1 方法原理

在抗坏血酸存在和加热(95 ℃)条件下,氨与茚三酮在弱酸性的乙酸-乙酸钠缓冲介质中反应生成蓝紫色化合物,在分光光度计 568 nm 波长条件下比色定量。

C.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新鲜制备的无氨蒸馏水,水的制备方法按 GB/T 18204.2 规定执行。

- 氯化铵;
- 茚三酮;
- 正丙醇;
- 正丁醇;
- 乙二醇;
- 冰乙酸;
- 0.5%草酸溶液;
- 乙酸钠标准溶液: $c(\text{NaAc})$ 约为 4 mol/L;
- 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})$ 约为 1 mol/L;
- 抗坏血酸;
- 吸收液:0.01 mol/L 硫酸溶液;
- 氨标准贮备液:1.00 mg/mL 的氯化铵,使用时稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液;
- 茚三酮溶液:纯化后的茚三酮 2.4 g、正丙醇 15 mL、正丁醇 30 mL、乙二醇 60 mL,溶解混匀,保存于棕色瓶;
- 乙酸-乙酸钠缓冲剂:4 mol/L 乙酸钠溶液 100 mL,煮沸蒸发至原体积一半,加入冰乙酸 30 mL,加水稀释至 100 mL,取该溶液 60 mL,加入 1 mol/L 氢氧化钠 100 mL,混匀;
- 0.2%抗坏血酸:用 0.5%草酸溶液配制,临用新配;
- 1:1 盐酸溶液(体积分数);
- 盐酸:0.1 mol/L;
- 活性炭。

C.3 仪器

- C.3.1 大型气泡吸收管:有 10 mL 刻度线,按 GB/T 18204.2 规定。
- C.3.2 具塞比色管:10 mL。
- C.3.3 紫外可见分光光度计:可测波长 568 nm,波长准确度: ± 0.5 nm,波长重复性:0.35 nm。
- C.3.4 湿式气体流量计:分度值为 0.01 L,示值误差为 $\pm 1\%$ 。

C.4 采样

用硅胶管或聚四氟乙烯软管依次将取样管接头、一个内装 5 mL 吸收液的大型气泡吸收管、湿式流量计连接。以 0.5 L/min 流量,采气 10 L,及时记录采样点的温度及大气压力。采样后,样品在室温下保存,尽快于 24 h 内分析。

C.5 操作步骤

C.5.1 茛三酮的纯化

取 10 g 茛三酮溶解于 40 mL 热水(约 50 °C)中。加 0.1 g 抗坏血酸后煮沸 5 min。趁热过滤,向滤液中加入 10 mL 1:1 盐酸溶液,加 1 g 活性炭,煮沸 3 min,趁热过滤(滤纸先用 0.1 mol/L 盐酸冲洗)。滤液静置约 24 h 使其结晶。通过玻璃漏斗过滤,用常温下的水冲洗结晶物,并置纸上在室温下干燥,保存在棕色瓶中。常温下可干燥贮存约 30 d。

C.5.2 标准曲线的建立

取 10 mL 具塞比色管 5 支,按表 C.1 制备标准系列管。

在各管中加入吸收液 2.50 mL、茛三酮溶液 3.0 mL、乙酸-乙酸钠缓冲剂 1.0 mL、0.2% 抗坏血酸 0.25 mL,再加水至 10 mL 刻度,混匀,95 °C 水浴 30 min 后,立即取出,放入自来水中冷却。用 1 cm 比色皿,于波长 568 nm 处,以零号管作参比,测定各管溶液的吸光度。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,建立曲线。

表 C.1 系列氨标准溶液

管号	0	1	2	3	4
标准工作液(10 μg/mL)/mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80
氨含量/μg	0	2	4	6	8

C.5.3 样品测定

吸取样品溶液 2.50 mL 于具塞比色管中,按建立标准曲线的操作步骤(C.5.2)加入茛三酮溶液等并测定吸光度。在每批样品测定的同时,用 5 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。

注:若样品的氨含量超出校准曲线检测范围,将样品溶液稀释后测定。

C.6 结果计算

C.6.1 将采样体积按式(C.1)换算成标准状态下的采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{273.1}{273.1 + t} \times \frac{101.3}{P_0} \dots\dots\dots(C.1)$$

式中:

V_0 ——标准状态下(0 °C, 101.3 kPa)的采样体积的数值,单位为升(L);

V_t ——采样体积,由采样流量乘以采样时间而得,单位为升(L);

P_0 ——采样时的大气压力,单位为千帕(kPa);

t —— 采样时的温度,单位为摄氏度(°C)。

C.6.2 煤制合成天然气中氨的含量按式(C.2)计算。

$$c = \frac{5(m - m_0) \times 22.4}{2.5V_0 \times 17.03} \dots\dots\dots(C.2)$$

式中:

c —— 煤制合成天然气中氨的含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

m —— 从标准曲线查得的样品溶液中氨的质量,单位为微克(μg);

m_0 —— 从标准曲线查得的空白溶液中氨的质量,单位为微克(μg);

V_0 —— 标准状态下(0 °C, 101.3 kPa)的采样体积的数值,单位为升(L);

17.03 —— 氨的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对偏差应不大于 3%。

C.7 测定范围、检测限及干扰

C.7.1 测定范围

按本方法规定的条件采样 10 L,样品可测浓度范围为 $(0 \sim 2.1) \times 10^{-6}$ (摩尔分数)。

C.7.2 检测限

若采样体积为 10 L,检测限为 0.08×10^{-6} (摩尔分数)。

C.7.3 干扰

甲醛、乙醛、甲醇、乙醇、苯、甲苯、二甲苯、苯酚等有机物和 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Al^{3+} 、 NO_2^- 、 H_2PO_4^- 、 CN^- 等无机离子对本法无干扰。有机胺和氨基酸对本法可产生正干扰。