



中华人民共和国国家标准

GB/T 19206—2020/ISO 13734:2013
代替 GB/T 19206—2003

天然气用有机硫化化合物加臭剂的 要求和测试方法

Requirements and test methods for organic sulfur compounds used as
odorants for natural gas

(ISO 13734:2013, Natural gas—Organic components used as odorants—
Requirements and test methods, IDT)

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 要求	2
5 处理和运输	3
6 测试方法	3
7 标识和文件	5
附录 A (资料性附录) 加臭剂的特性	6

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 19206—2003《天然气用有机硫化合物加臭剂的要求和测试方法》，与 GB/T 19206—2003 相比，主要技术变化如下：

- 增加了部分规范性引用文件(见第 2 章,2003 年版的第 2 章)；
- 增加了“加臭”“气味特征”“气味强度”“阈浓度”“气味强度曲线”的定义(见第 3 章,2003 年版的第 3 章)；
- 增加了加臭剂应满足的要求(见 4.1)；
- 增加了对以丙烯酸酯为基础组分的无硫加臭剂组成要求的说明(见 4.2,2003 年版的 4.1)；
- 增加了对加臭剂和稀释剂的蒸气压曲线的要求(见 4.4.2)；
- 删除了对气相色谱参数的要求,简化了组成测定的说明(见 6.3,2003 年版的 6.3)；
- 增加了用作加臭剂的化合物和适用于液化石油气加臭的加臭剂蒸气压曲线测定方法(见 6.5,2003 年版的 6.5)；
- 增加了供应商向使用者提供的安全数据和附加资料应包含的内容(见 7.2)；
- 增加了加臭剂的特性(见附录 A)。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 13734:2013《天然气 用作加臭剂的有机组分 要求和测试方法》。与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 7534—2004 工业用挥发性有机液体 沸程的测定(ISO 4626:1980,MOD)
- GB/T 20604—2006 天然气 词汇(ISO 14532:2001,IDT)

本标准做了下列编辑性修改：

- 标准名称改为“天然气用有机硫化合物加臭剂的要求和测试方法”。

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司安全环保与技术监督研究院、龙泉驿华油兴能天然气有限公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司输气管理处、北京市燃气集团有限责任公司、中国石油天然气集团有限公司天然气质量控制和能量计量重点实验室。

本标准主要起草人：沈琳、李晓红、周理、何勇、迟永杰、韩慧、苟晓充、丁思家、潘卫云、张海梁、王晓琴、孙晓艳、王宏莉、陈正华。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19206—2003。

引 言

供应商供给的、经过处理的天然气通常有微弱臭味或没有臭味。出于安全的原因,需对天然气加臭,以便使天然气在空气中具有极低浓度时便能通过气味察觉。

注: 通常要求空气中的天然气浓度达到爆炸下限的 20% 时,可以察觉到气味。天然气的爆炸下限一般为 4%~5%,以其在空气中的体积分数表示。

天然气用有机硫化合物加臭剂的要求和测试方法

1 范围

本标准规定了天然气用有机硫化合物加臭剂的要求和测试方法。

本标准适用于对公共供气的天然气和天然气代用品加臭的有机硫化合物加臭剂。

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。

ISO 3007:2005 石油产品和原油 蒸汽压的测定 雷德法(Petroleum products and crude petroleum—Determination of vapour pressure—Reid method)

ISO 3015:1992 石油产品 浊点的测定(Petroleum products—Determination of cloud point)

ISO 4256:1996 液化石油气 蒸汽压力的测定 液化石油气法(Liquefied petroleum gases—Determination of gauge vapour pressure—LPG method)

ISO 4626:1980 挥发性有机液体 用作原料的有机溶剂沸点范围的测定(Volatile organic liquids—Determination of boiling range of organic solvents used as raw materials)

ISO 14532 天然气 词汇(Natural gas—Vocabulary)

3 术语和定义

ISO 14532 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了 ISO 14532 中的某些术语和定义。

3.1

加臭 odorization

在天然气(通常无臭)中加入加臭剂,后者通常是气味强烈的有机硫化合物,从而在天然气泄漏时,可在痕量浓度下通过气味察觉(在空气中积累危险浓度之前)。

注 1: 改写 ISO 14532。

注 2: 天然气通常是无味的。出于安全原因,在进入分输系统的气体中加入加臭剂,可在痕量浓度下通过气味察觉。

3.2

加臭剂 odorant

加入燃料气中的具有强烈气味的有机化学品或它们的组合(例如含硫化合物);它们能使燃料气具有特殊的和明显的(通常也是令人不愉快的)警示性气味,以便在气体泄漏时通过气味察觉。

[来源:ISO 14532]

3.3

气味特征 odour character

对气味的感觉的类型。

[来源:ISO 14532]

注：气味特征是一个定性的参数。

3.4

气味强度 odour intensity

觉察到的气味感知力度。

[来源:ISO 14532]

3.5

阈浓度 threshold concentration

个体感知气味的概率为 0.5 时的浓度。

注：可以检测气味并不意味着可以识别这种气味。

3.6

气味强度曲线 odour intensity curve

空气中气味强度与气味浓度的关系。

注：气味强度只能由人体嗅觉器官决定。

3.7

稀释剂 diluent

一种通常由烷烃组成的有机液体。用于稀释加臭剂至适宜浓度，而后以该溶液注入天然气中。

3.8

浊点 cloud point

在规定的条件下，将一液体进行冷却，开始有晶体出现而呈雾状或浑浊时的温度。

4 要求

4.1 有效加臭剂的要求

用于天然气加臭的加臭剂应满足以下要求：

- 加臭剂应在浓度很低时有一种强烈的臭味；
- 加臭剂的臭味特征应是令人不愉快的、独特的，并与其他常出现的臭味不易混淆；
- 当天然气与不同比例的空气稀释时，臭味特征应保持一致；
- 加臭剂应在储存过程中以及与天然气混合时足够稳定；
- 加臭剂的挥发性应足够高，使加臭剂在管道系统的条件(温度和压力)中不会产生明显的凝结；
- 气体加臭剂蒸发时不应留下明显的残留物；
- 当需要时，加臭剂可用于低温环境；
- 加臭剂燃烧后不应留下大量的固体沉积物；
- 加臭后的天然气不能有害。

上述要求应根据加臭剂的使用情况进行评估(天然气输送管网的条件、加臭装置安装、加臭剂的类型、气体的成分)。

沸点低于 130 °C 的硫醚类和硫醇类有机硫化合物能最好地满足这些基本要求。由于伯硫醇易氧化为二硫化合物，其臭味强度非常低，因而硫醇基加臭剂需要主要含有仲硫醇和叔硫醇。

上述硫化合物需满足 a)~i)的基本要求，这些要求对已研发出的无硫加臭剂同样适用。

4.2 加臭剂组成

在未稀释的加臭剂中有效的加臭化学品的纯度应不低于 95%。加臭剂的生产厂家应提供加臭剂的组成以及应用时稀释的范围。加臭剂应在制造商标注的有效期内保持稳定。

在含硫加臭剂中，硫醚类、仲硫醇类或叔硫醇类的质量分数至少应达到 80%。伯硫醇类比仲硫醇

类或叔硫醇类更易于被氧化。

对于以丙烯酸酯为基础组分的无硫加臭剂,生产厂家应注意使用合适的添加剂以避免聚合。

4.3 浊点

未经干燥处理的加臭剂的浊点应低于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,按 6.4 规定的方法进行测定。

4.4 相态特性

4.4.1 沸点

加臭剂和稀释剂组分的沸点应不高于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,按 6.5 确定。

4.4.2 蒸气压曲线

应给出加臭剂和稀释剂的蒸气压曲线。应按 6.5 规定的方法进行测定。

4.5 蒸发残留物

蒸发残留物的质量分数应小于 0.2% ,按 6.6 规定的方法进行测定。

4.6 不溶物

加臭剂应不含任何可见的不溶物,按 6.7 规定的方法进行检测。

4.7 水中溶解度

按 6.8 规定的方法将加臭剂加入至水中,可溶解的加臭剂的体积分数应低于 2% 。

5 处理和运输

所提供的加臭剂应附有符合国家要求的安全数据表。

当处理加臭剂时,按照安全数据表的规定应使用适当的人员防护设备。安全数据表应当提供安全处理、运输和存储的信息。

6 测试方法

6.1 测试的样品

对于鉴定测试和控制测试,生产厂家或供应商应为生产厂家和买方都认可的有资格的测试实验室提供 0.5 L 有代表性的液体加臭剂样品。

6.2 测试需提供的文件

生产厂家或供应商应提供下列文件:

- a) 符合国家要求的材料安全数据;
- b) 加臭剂组成的完整详细资料。

6.3 组成测定

用气相色谱法测定加臭剂的组成。任何具有足够分离度的气相色谱仪均可使用。

6.4 浊点测定

除非与 ISO 3015 所规定的方法有矛盾,浊点均应按该标准规定的方法测定。考虑到由水分所引起的浑浊现象,所以样品应不加过滤和干燥。将带套管的试验容器直接浸入 ISO 3015:1992 表 2 中规定的温度为 $-52\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 4 号浴中,当加臭剂的温度降至 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在不扰动样品的条件下,迅速地将试验容器从套管中取出,并观察其浊度。

6.5 相态特性测定

应根据 ISO 4626 来测定用作加臭剂的化合物的沸点。

蒸气压曲线应根据 ISO 3007 来确定,适用于液化石油气加臭的加臭剂根据 ISO 4256 确定。

6.6 蒸发残留物测定

将配有旋塞阀的气体入口管插入容积约为 25 mL 的双颈圆底烧瓶的一个颈中,至接近烧瓶底部。将烧瓶另一个颈中气体出口管的旋塞阀关闭。推荐用聚四氟乙烯(PTEF)膜或其他非反应/非吸附材料膜代替润滑脂密封磨砂玻璃连接件,并用聚四氟乙烯(PTEF)塞子密封旋转阀。称量烧瓶组合件,并精确至 1 mg 以下。用移液管或注射器加入约 5 mL 加臭剂于烧瓶中,称量密闭的烧瓶以确定加臭剂样品的质量。

将气体入口管与惰性气体源(如氮气)相连接,以避免硫醇类加臭剂氧化。将气体出口管与冷阱或装填有活性炭的吸收器相连接,以捕获蒸发的加臭剂。将烧瓶置于水浴中,加热至温度低于加臭剂沸点 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,并通入流量约为 20 mL/min 的惰性气体来蒸发加臭剂。对于高沸点的加臭剂可以采用降低压力来加快测定。具体做法是将冷阱或吸收器的出口与真空泵相连接,并用一个毛细管代替气体入口管,以避免暴沸。用惰性气体(如氮气)吹扫毛细管,以避免硫醇类的氧化。

当可见的加臭剂蒸发完后,关闭旋塞阀,仔细地擦干烧瓶,让烧瓶恢复至室温并称量。然后在上述条件下继续蒸发 15 min 后再称量,如此连续进行,直至最后两次称量之差小于 1 mg。用最后一次称量值和样品质量计算蒸发残留率 R ,精确至 0.01%,按式(1)计算:

$$R = \frac{m_{E(n+1)} - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

R —— 蒸发残留率,%;

$m_{E(n+1)}$ —— 最后一次称量值,单位为毫克(mg);

m_0 —— 烧瓶组合件称量值,单位为毫克(mg);

m_1 —— 密闭的烧瓶(含加臭剂)称量值,单位为毫克(mg)。

6.7 不溶物目视检测

取约 20 mL 加臭剂样品于内径约为 15 mm 的普通试管中,分别于振荡后和静置 15 min 后,正对光源检查不溶物质。

6.8 水中溶解度测定

将 5 mL 加臭剂加入盛有 50 mL 10%氯化钠水溶液的带有磨口塞的有刻度玻璃圆筒中(见图 1)。当圆筒处于垂直位置时,测量圆筒刻度部分中加臭剂的体积。将圆筒水平置于恒温控制在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,保持 24 h 后,再测量圆筒刻度部分中加臭剂的体积。溶解度 S 按式(2)计算,精确至 0.1%。

单位为毫米

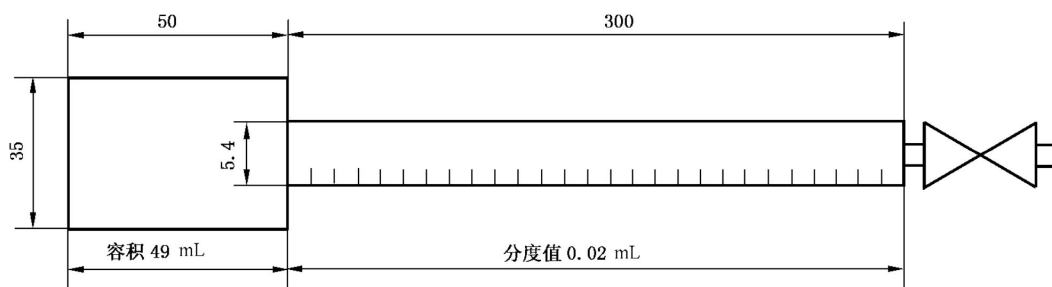


图 1 用于溶解度测定的圆筒

$$S = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

S ——溶解度，%；

V_1 ——恒温前的加臭剂的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——恒温 24 h 后的加臭剂的体积，单位为毫升(mL)。

7 标识和文件

7.1 标识

按照安全使用和运输规程，加臭剂包装容器应有明显的标识。标识通常包括：

- 加臭剂生产厂商的名称以及注册商标；
- 加臭剂的名称和组成；
- 符合国家要求的安全和处理指南(如危险品等级)。

7.2 文件

加臭剂的供应商向每位使用者(例如：天然气经销公司)提供的(材料)安全数据和附加资料应包含的内容有：

- 加臭剂的气味强度曲线，包括根据相关标准确定的加臭剂检测阈值；
- 可以保持加臭剂气味、物理和化学特性的储存条件；
- 在液体加臭剂汽化之前，加臭剂与之接触的材料的安全性；
- 在管道中，加臭剂稳定性的说明；
- 在地面和水中加臭剂稳定性的说明；
- 汽化后的加臭剂和管道材料(包含密封部分)之间反应的说明。

应给出该信息的来源(如实验程序、数据来源)。也可以给出比较常用的加臭剂的这些信息，如四氢噻吩。

附录 A

(资料性附录)

加臭剂的特性

A.1 加臭剂组分

常用加臭剂的组分几乎都是含硫有机化合物,且符合第 4 章所列的基本建议,为以下几类物质:

- a) 烷基硫化合物(烷基硫醚类):
 - 1) 对称的硫化合物,如乙硫醚 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$;
 - 2) 不对称的硫化合物,如甲基乙基硫醚 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ 。
- b) 环状硫化合物(环状硫醚类),如四氢噻吩 $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$;
- c) 烷基硫醇类:
 - 1) 伯硫醇类,如乙硫醇 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$;
 - 2) 仲硫醇类,如异丙硫醇 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{SH}$;
 - 3) 叔硫醇类,如叔丁硫醇 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SH}$ 。

一些无硫产品已被提议用作气体加臭剂,比如降冰片烯和其衍生物、丙烯酸酯类、戊酮类、吡嗪醛类以及这些物质的混合物。到目前为止,只有很少的丙烯酸酯类产品在使用。

A.2 含硫加臭剂特性

A.2.1 嗅觉特性

硫醇类和硫醚类被用于天然气加臭剂,因为它们有很强的特殊气味。与其他种类的硫醚类相比,例如简单的烷基硫醚类,如二甲基硫醚、甲基乙基硫醚、二乙基硫醚、四氢噻吩都有更高的气味强度。硫醇类具有最高的气味强度。

A.2.2 物理化学特性

加臭剂的物理特性中,与沸点密切相关的挥发性是最重要的。为了避免冷凝,低沸点的组分是首选。当用于蒸发型加臭设备时,混合物中的加臭剂组分之间的沸点差别应该很小。

由于叔丁硫醇的凝固点较高,因此不建议单独将叔丁硫醇作为加臭剂。在低温环境下,叔丁硫醇无法充分蒸发,因此无法被检测。

硫醚类的化学性质较硫醇类的化学性质更为稳定。硫醇类可能被氧化铁(锈)氧化为二硫化物类。氧化铁还可以作为氧化硫醇类的催化剂(例如当用液化石油气和空气的混合物进行调峰时)。通过这种反应,硫醇类转化为二硫化物类,二硫化物类的气味强度明显降低,而且气味特征也不同。硫醇类的抗氧化能力强弱依次为:叔硫醇类(如叔丁硫醇)>仲硫醇类(如异丙硫醇)>伯硫醇类。有支链和无支链硫醇类的混合物比只有支链的硫醇类更容易、更快速地被氧化。

对于管输气的加臭,最好使用硫醚类和带支链的硫醇类作为加臭剂。通常情况下,常用硫醇类和硫醚类的混合物。通常单独用作加臭剂的是四氢噻吩和仲丁硫醇。

当在新的管道中进行输气或更换了加臭剂,通常需要一段时间加臭剂才能到达管道末端所需的浓度。这可能是由于加臭剂与管壁上的粉尘、锈、水垢或者天然气的冷凝物存在吸附。吸附的程度取决于几个因素,比如管网的条件、压力、温度、流速和加臭剂的物理化学性质。

地下的天然气管道泄漏出的加臭气体会因为土壤的吸收而损失加臭剂。高沸点的加臭剂(比如四氢噻吩)会较低沸点加臭剂(比如叔丁硫醇)更容易被吸收。硫醇类会被含氧化铁的土壤氧化,降低臭味,但会更强烈地吸收二硫化物。加臭剂的吸收和氧化过程可能随含水量和土壤类型而变化。还可能会发生微生物降解加臭剂的情况。

A.3 硫化合物的物理和化学数据

表 A.1 列出了应用最广泛的用作加臭剂的含硫化合物的一些数据。

表 A.1 硫化合物的化学和物理性质表

硫化合物			分子式	摩尔质量 g/mol	沸点 ℃	凝点 ℃	密度(20 ℃) g/cm ³
类别	中文名称	英文名称					
硫醚类	甲硫醚 (二甲基硫醚)	dimethyl sulfide (DMS)	CH ₃ SCH ₃	62.14	37.3	−98.3	0.848 3
	甲乙硫醚 (甲基乙基硫醚)	methyl ethyl sulfide (MES)	CH ₃ SC ₂ H ₅	76.16	66.7	−105.9	0.842 2
	乙硫醚 (二乙基硫醚)	diethyl sulfide (DES)	(C ₂ H ₅) ₂ S	90.19	92.1	−103.9	0.836 2
	四氢噻吩 (四甲撑硫)	tetrahydrothiophene (THT)	C ₄ H ₈ S	88.17	121.0	−96.1	0.998 7
硫醇类	甲硫醇	methyl mercaptan (MM) ^a (methanethiol)	CH ₃ SH	48.11	5.9	−123	0.866 5
	乙硫醇	ethyl mercaptan (EM) ^c (ethanethiol)	C ₂ H ₅ SH	62.14	35.1	−147.8	0.831 5 ^b
	正丙硫醇 (1-丙硫醇)	n-propyl mercaptan (NPM) (1-propanethiol)	C ₃ H ₇ SH	76.16	67~68	−113.3	0.841 1
	异丙硫醇 (2-丙硫醇)	isopropyl mercaptan (IPM) (2-propanethiol)	(CH ₃) ₂ CHSH	76.16	52.6	−130.5	0.814 3
	正丁硫醇 (1-丁硫醇)	n-butyl mercaptan (NBM) (1-butanethiol)	C ₄ H ₉ SH	90.19	98.5	−115.7	0.841 6
	仲丁硫醇 (2-丁硫醇)	sec.-butyl mercaptan (SBM) (2-butanethiol)	CH ₃ CH (SH)C ₂ H ₅	90.19	85	−165	0.829 5
	异丁硫醇 (2-甲基-1-丙硫醇)	iso-butyl mercaptan (IBM)(2-methyle-1-propanethiol)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	90.19	88.5	<−70	0.835 7

表 A.1 (续)

硫化合物			分子式	摩尔质量 g/mol	沸点 ℃	凝点 ℃	密度(20 ℃) g/cm ³
类别	中文名称	英文名称					
硫醇类	叔丁硫醇 (2-甲基-2-丙硫醇)	tert.-butyl mercaptan (TBM)(2-methyl-2-propanethiol)	(CH ₃) ₃ CSH	90.19	64.3	—0.5	0.794 3 ^b
数据来源于 Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.。							
^a 不用于天然气加臭,但天然气中可能会天然存在。 ^b 在 25 ℃时的值。 ^c 一般用于液化石油气中的加臭剂,但也可能存在于丙烷或丁烷条件下的天然气中。							

A.4 无硫加臭剂特性

表 A.2 列出了应用最广泛的用作加臭剂的无硫化合物的一些数据。

表 A.2 在用的无硫加臭剂的物理数据

加臭剂		分子式	摩尔质量 g/mol	沸点 ℃	凝点 ℃	密度(20 ℃) g/cm ³
中文名称	英文名称					
丙烯酸甲酯	methyl acrylate	C ₂ H ₃ CO ₂ CH ₃	86	80	—75	0.956
丙烯酸乙酯	ethyl acrylate	C ₂ H ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	100.12	100	—72	0.922

注：丙烯酸酯类的气味不同于含硫加臭剂。当更换无硫加臭剂时,需要注意该过程可能无法轻易满足 4.1b) 的要求。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气用有机硫化合物加臭剂的
要求和测试方法

GB/T 19206—2020/ISO 13734:2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2020年9月第一版

*

书号: 155066 · 1-65678

版权专有 侵权必究



GB/T 19206-2020