

ICS 71.080.60
G 17
备案号:20516—2007

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3934—2007

二甲醚

Dimethyl ether

2007-04-13 发布

2007-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC63/SC2)归口。

本标准负责起草单位:山东久泰化工科技股份有限公司、新奥集团股份有限公司、四川泸天化绿源醇业公司。

本标准参加起草单位:中山凯达精细化工股份有限公司、河南安阳贞元集团有限责任公司。

本标准主要起草人:李奇、王天寿、张晓龙、杜静、李全发、王铁红、周秋香、李金来。

二甲醚

1 范围

本标准规定了二甲醚的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全等。

本标准适用于甲醇气相法或液相法脱水生成的二甲醚,或由合成气直接合成的二甲醚,或其他产品生产工艺的回收二甲醚的生产、检验和销售。该产品 I 型作为工业原料主要用于气雾剂的推进剂、发泡剂、制冷剂、化工原料等,II 型主要用于民用燃料、车用燃料及工业燃料的原料。

结构式: CH_3OCH_3

相对分子质量: 46.07(按 2005 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议后的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 190—1990 危险货物包装标志

GB/T 1250 极限数值的表示和判定方法

GB 5842—1986 液化石油气钢瓶

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6680—2003 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 7373—1987 工业用二氟一氯甲烷(F_{22})

GB/T 7376—1987 工业用氟代甲烷类中微量水分的测定 卡尔·费休法

GB/T 9722—2006 化学试剂气相色谱法通则

GB 14193—1993 液化气体气瓶充装规定

GB 15380—2001 小容积液化石油气钢瓶

SH/T 0232—1992 液化石油气铜片腐蚀试验

SH 0233—1992 液化石油气采样法

3 性状

无色、有挥发性醚味的气体或压缩液化气体。液体密度为 $0.660 \text{ g/cm}^3 \sim 0.680 \text{ g/cm}^3$ 。

4 要求

二甲醚的质量应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目		I 型	II 型
二甲醚的质量分数/%	$\geq$	99.9	99.0
甲醇的质量分数/%	$\leq$	0.05	0.5
水的质量分数/%	$\leq$	0.03	0.3
铜片腐蚀试验	$\leq$	—	1 级
酸度(以 H_2SO_4 计)/%	$\leq$	0.0003	—

注: I 型产品作制冷剂时检测酸度。

5 试验方法

5.1 警示

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和健康措施。

5.2 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

5.3 二甲醚含量的测定

5.3.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的色谱操作条件下,试样经汽化通过色谱柱,使其中的各组分得到分离,用热导检测器检测;或试样中一氧化碳、二氧化碳等组分通过甲烷转化器转化为碳氢化合物,用火焰离子化检测器检测。以校正面积归一化法计算二甲醚的含量。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 氢气,体积分数 $\geq 99.8\%$ 。

5.3.2.2 氮气,体积分数 $\geq 99.8\%$ 。

5.3.2.3 空气,经活性炭和分子筛净化。

5.3.2.4 校准用标准样品:市售,本底样品为二甲醚,内含相应杂质组分(一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、丙烷、甲醇等),各组分含量应与实际样品情况接近。

5.3.3 仪器

5.3.3.1 气相色谱仪:配有热导检测器(TCD)可进行毛细管柱操作,或配有火焰离子化检测器(FID)和甲烷转化器(转化一氧化碳、二氧化碳)的气相色谱仪,整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722—2006 的规定。

5.3.3.2 记录仪:色谱工作站或色谱数据处理机。

5.3.3.3 进样器:1 mL 玻璃注射器(如卡介苗注射器,有良好的密封性),或具有加热装置的自动六通阀,配有 1 mL 定量环。

5.3.3.4 采样器:不锈钢材质,双阀型液化石油气采样器,符合 SH 0233—1992 规定,工作压力大于 3.1 MPa。

5.3.3.5 恒温水浴。

5.3.4 色谱分析条件

推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图及保留时间参见附录 A。其他能达到同等分离程度的色谱柱及色谱操作条件也可采用。

表 2 推荐的色谱柱和色谱操作条件

项 目	毛细管柱法	填充柱法
色谱柱固定相	聚苯乙烯-二乙烯基苯(PLOT-Q 柱)	二乙烯基苯和苯乙烯共聚物,粒度 0.18 mm~0.25 mm
柱管材质	熔融石英	不锈钢或玻璃管
色谱柱长/m	30	3
柱内径/mm	0.53	3
膜厚/ μm	40.0	—
检测器	热导检测器	火焰离子化检测器
柱箱温度	初始温度 50℃,保持 2min,以 10℃/min 的速度升温到 150℃	初始温度 50℃,保持 6min,以 10℃/min 的速度升温到 80℃,保持 9min,以 10℃/min 的速度升温到 150℃,保持 15min

表 2(续)

项 目	毛细管柱法	填充柱法
汽化室温度/℃	250	150
检测器温度/℃	250	360
六通阀阀箱温度/℃	100	100
甲烷转化器温度/℃		360
载气流量/(mL/min)	—	30(N ₂)
载气平均线速/(cm/s)	64(H ₂ 或 He)	—
燃气流量/(mL/min)	—	30(H ₂)
助燃气流量/(mL/min)	—	300(Air)
分流比	5 : 1	—
进样量/mL(气体)	0.1	1

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 校正因子的测定

5.3.5.1.1 按表 2 色谱操作条件调试仪器。打开校准用标准样品钢瓶阀门,调节合适的流量,用校准用标准样品连续吹扫自动六通阀并排空,取校准用标准样品进样分析;或用玻璃注射器从校准用标准样品钢瓶中抽取标准试样进样。重复测定三次,取三次峰面积平均值为测定结果。

5.3.5.1.2 结果计算。以校准用标准样品的本底样品二甲醚为参照物 R,杂质组分 i 的相对质量校正因子按公式(1)计算:

$$f_i = \frac{w_i A_R}{A_i w_R} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——校准用标准样品中杂质组分 i 的质量分数,单位为百分数(%)

A_i ——杂质组分 i 的峰面积;

w_R ——参照物 R 的质量分数,单位为百分数(%)

A_R ——参照物 R 的峰面积。

5.3.5.2 试样的测定

5.3.5.2.1 取样。将干燥、洁净的采样器用金属接头与样品钢瓶密封连接,采样器的放空阀向上,打开样品钢瓶截止阀,再依次打开采样器的进样阀和放空阀,使样品充分置换采样器,然后关闭采样器的放空阀,使液相样品进入采样器,当样品体积占采样器容积 80 % 时,依次关闭采样器进样阀和样品钢瓶截止阀,取下采样器。

5.3.5.2.2 测定。启动气相色谱仪,按表 2 所列色谱操作条件调试仪器,稳定后准备进样分析。

将采样器倒置,按照图 1 所示连接,控制恒温水浴温度 40 ℃ ~ 60 ℃。打开阀门 A、C,缓慢打开流量调节阀 B,使液体样品流出并控制气化速度,置换管路中的空气。排出的冲洗管路的气体应引出室外。冲洗、置换完全后,关闭阀门 C,立即转动六通阀至进样位置,将采集的气体试样引入色谱柱进行分析。以校正面积归一化法进行定量。

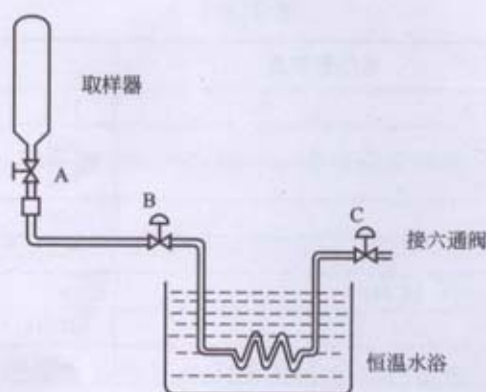


图1 气化试样系统连接图

5.3.6 结果计算

二甲醚的质量分数 w_1 ，数值以%表示，按公式(2)计算：

$$w_1 = \frac{A}{\sum f_i A_i} \times (100 - w_3) \quad (2)$$

式中：

A ——二甲醚的峰面积；

f_i ——组分 i 的相对质量校正因子；

A_i ——组分 i 的峰面积(组分 i 不包括水)；

w_3 ——4.6 测得的以质量分数表示的水分的数值。

取两次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绝对差值不大于 0.1 %。

5.3.7 仲裁

以毛细管柱法作为仲裁法。

5.4 甲醇含量的测定

5.4.1 分析步骤

按照 4.4 的规定进行。

5.4.2 结果计算

甲醇的质量分数 w_2 ，数值以%表示，按公式(3)计算：

$$w_2 = \frac{f_m A_m}{\sum f_i A_i} \times 100 \quad (3)$$

式中：

A_m ——甲醇的峰面积；

f_m ——甲醇的相对质量校正因子；

A_i ——组分 i 的峰面积(组分 i 不包括水)；

f_i ——组分 i 的相对质量校正因子。

取两次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绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 5 %。

5.4.3 仲裁

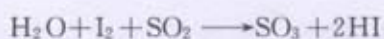
以毛细管柱色谱法作为仲裁法。

5.5 水分的测定

5.5.1 卡尔·费休库仑电量法(方法一)

5.5.1.1 方法提要

试样中的水分与电解液中的碘和二氧化硫发生如下定量反应：



参加反应的碘的分子数等于水的分子数,而电解生成的碘与所消耗的电量成正比,根据法拉第定律,用测量消耗的电量得出水的量。

5.5.1.2 仪器

5.5.1.2.1 库仑电量水分测定仪:检测灵敏度 $0.1 \mu\text{g H}_2\text{O}$ 。其他能满足分析要求的微量水测定仪也可以使用。

5.5.1.2.2 双阀型液化石油气采样器,要求同 5.3.3.4。

5.5.1.2.3 玻璃液化石油气采样器,耐压 1.0 MPa 以上,容积 10 mL ,并配有附件不锈钢细管,长 $150 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$,内径 0.5 mm 。

5.5.1.2.4 进样器:液态烃闪蒸汽化取样进样器(LG-5);或采用长 $150 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$,内径 0.5 mm 的不锈钢细管。

5.5.1.2.5 取样管:内径 0.5 mm 的不锈钢细管。

5.5.1.2.6 电子天平:最大称量不小于 2000 g ,分度值 0.01 g 。

5.5.1.3 试剂

与库仑电量水分测定仪配套使用的电解液(市售试剂)。

5.5.1.4 分析步骤

加入电解液,开启仪器,调节库仑电量水分测定仪,准备进样分析。

5.5.1.4.1 直接进样。用取样管连接玻璃液化石油气采样器(5.5.1.2.3)和已装有二甲醚的双阀型液化石油气采样器(5.5.1.2.2),打开各自的阀门,用试样冲洗玻璃液化石油气采样器,同时慢慢关小其阀门,待有液体进入后即可完全关闭阀门,进入适量试样后,关闭双阀型液化石油气采样器的阀门,拔出插入玻璃液化石油气采样器的取样管,称量其质量,精确至 0.01 g 。

将干燥的进样器不锈钢管插到库仑电量水分测定仪电解池底部,另一端与玻璃液化石油气采样器连接,进样速率以进样器外壁不结露水为宜,进样量根据试样含水量调整。进样完毕后,再次称量玻璃液化石油气采样器质量,精确至 0.01 g 。进样结束立即进行电量滴定,读取库仑电量水分测定仪显示的水的质量数或水的质量分数。

5.5.1.4.2 闪蒸进样。将已装有二甲醚的双阀型液化石油气采样器与液态烃闪蒸汽化取样进样器相连接,进样量设为 2 L ,充分置换后按下“自动进样”键,进样量达到 2 L 后,仪器自动停止进样,进行分析,读取库仑电量水分测定仪显示的水的质量数或水的质量分数。

5.5.1.5 结果计算

水的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m}{m_1 - m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m ——试样中水的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——进样前采样器和试样的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——进样后采样器和试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两次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绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10% 。

5.5.2 卡尔·费休容量法(方法二)

按 GB/T 7376 规定的方法进行。

5.5.3 仲裁

以卡尔·费休库仑电量法的闪蒸进样方法为仲裁法。

5.6 铜片腐蚀试验

按 SH/T 0232 规定的方法进行。

5.7 酸度的测定

5.7.1 分析步骤

按 GB/T 7373—1987 中 2.3 的规定进行。

5.7.2 结果计算

酸(以 H_2SO_4 计)的质量分数 w_4 , 数值以 % 表示, 按公式(5)计算:

$$w_4 = \frac{[(V - V_0)/1\,000]cM}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的准确数值, 单位为升(mL);

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的准确数值, 单位为升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g);

M ——硫酸的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M=98.07$)。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

6.1.1 本标准表 1 技术要求中的全部项目均为型式检验项目。在正常情况下, 每三个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时, 也应进行型式检验。

- a) 更新关键生产工艺。
- b) 主要原料有变化。
- c) 停产又恢复生产。
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异。
- e) 合同规定。

6.1.2 本标准表 1 技术要求中的 I 型产品所有项目均为出厂检验项目, II 型产品二甲醚含量, 水分及甲醇含量为出厂检验项目。出厂检验每批进行一次。

6.2 二甲醚以同等质量的均匀产品为一批, 或以一贮罐、一槽车的产品量为一批。

6.3 二甲醚钢瓶包装的采样单元数按 GB/T 6678—2003 的规定确定。

6.4 二甲醚采样方法按 GB/T 6680—2003 和 SH 0233—1992 的规定进行。采样总量应保证检验的需要。

6.5 二甲醚应由生产厂的质量检验部门按照本标准的规定对产品质量进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品符合本标准要求。每批出厂的产品都应附有质量证明书, 内容包括: 产品名称、产品型号、生产厂名称、厂址、生产日期或者批号、本标准编号。

6.6 检验结果判定按 GB/T 1250 中的修约值比较法进行。检验结果如果有一项指标不符合本标准要求时, 钢瓶装产品应重新自两倍数量的包装单元中采样进行检验, 贮槽装产品及槽车装产品应重新采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求, 则整批产品为不合格。

7 包装、运输、贮存

7.1 二甲醚包装容器上应有牢固清晰的标志, 内容包括: 产品名称、商标、生产厂名、厂址、净含量、批号、产品等级、本标准编号、GB 190—1990 规定的“易燃液体”标志。

7.2 二甲醚小批量产品用钢瓶包装运输, 钢瓶质量应符合 GB 5842、GB 15380 的规定, 充装应符合 GB 14193 的规定。大批量产品采用液化罐车运输。

7.3 二甲醚应贮存于液化气贮罐中,贮罐应设置在阴凉干燥的地方,不得靠近火源及热源,严禁烈日暴晒,夏季贮罐应装有降温装置。

7.4 装有二甲醚的钢瓶和液化罐车为压力容器,在运输及装卸过程中严禁烟火、撞击、摔落和暴晒。包装和贮存容器内应保持正压,防止空气进入。

8 安全

8.1 二甲醚属易燃物,与空气混合能形成混合爆炸性混合物,遇明火、高热能引起燃烧爆炸,爆炸极限为3.5%~26%。

8.2 二甲醚属低毒类化学品。在常温常压下是一种极易燃烧的气体、无腐蚀性,对呼吸道有轻微的刺激性。

8.3 当环境中二甲醚的浓度较高时,现场人员应采取必要的防护措施,佩带防护工具。

8.4 二甲醚对部分橡胶具有一定的溶胀性。

附录 A

(资料性附录)

二甲醚含量测定的典型色谱图及保留时间

A.1 毛细管柱气相色谱法典型色谱图见图 A.1。

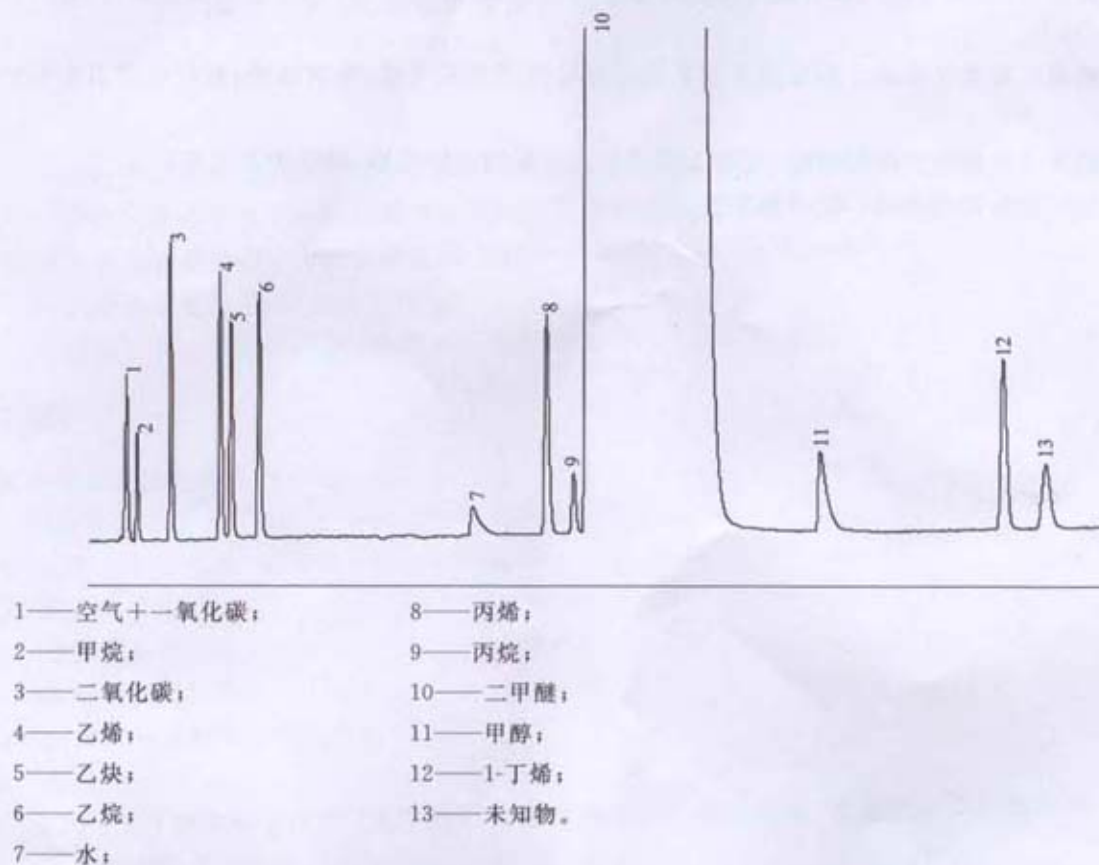


图 A.1 二甲醚含量测定毛细管柱(PLOT-Q)气相色谱法典型色谱图

A.2 毛细管柱气相色谱法保留时间见表 A.1。

表 A.1 毛细管柱(PLOT-Q)气相色谱法保留时间

序号	组分名称	保留时间/min
1	空气+一氧化碳	1.381
2	甲烷	1.474
3	二氧化碳	1.778
4	乙烯	2.247
5	乙炔	2.361
6	乙烷	2.635
7	水	5.241
8	丙烯	6.078
9	丙烷	6.449
10	二甲醚	6.668
11	甲醇	9.333
12	1-丁烯	10.968
13	未知物	11.357

A.3 填充柱气相色谱法典型色谱图见图 A.2。

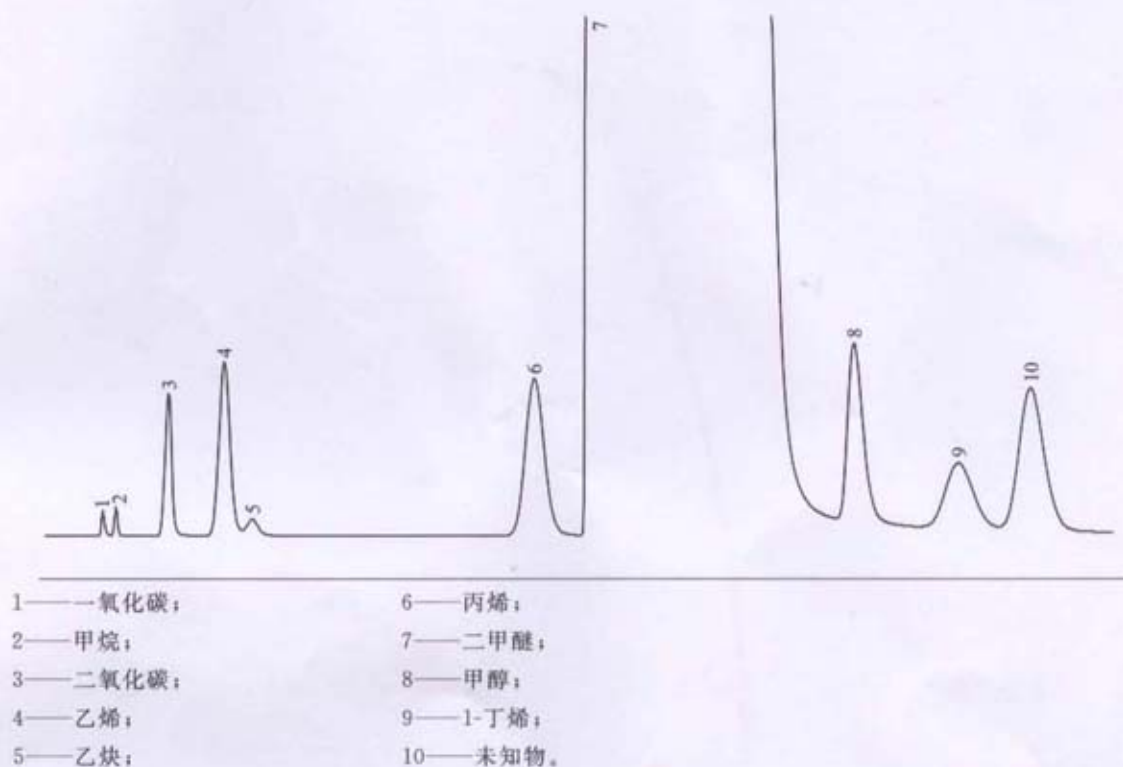


图 A.2 二甲醚含量测定填充柱气相色谱法典型色谱图

A.4 填充柱气相色谱法保留时间见表 A.2。

表 A.2 填充柱气相色谱法保留时间

序号	组分名称	保留时间/min
1	一氧化碳	1.684
2	甲烷	2.080
3	二氧化碳	3.641
4	乙烯	5.317
5	乙炔	6.195
6	丙烯	14.729
7	二甲醚	16.389
8	甲醇	24.208
9	1-丁烯	27.348
10	未知物	29.517

中华人民共和国

化工行业标准

二甲醚

HG/T 3934—2007

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京云浩印刷有限责任公司印装

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数20千字

2007年9月北京第1版第1次印刷

书号:155025·0500

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:9.00元

版权所有 违者必究