

液化石油气中二甲醚的检测与控制

温州市管道燃气有限公司 (325027) 王良君

摘要 本文叙述了对液化石油气中掺二甲醚进行检测的必要性,通过检测实践探索了液化石油气中二甲醚的检测方法和对液化石油气气源质量进行控制的措施。

关键词 液化石油气 二甲醚 检测 控制

Dimethyl Ether(DME) Test and Control in Liquefied Petroleum Gas(LPG)

Wenzhou Piping Gas Limited Company (325027) Wang Liangjun

Abstract This thesis is on the necessity of the dimethyl ether test in liquefied petroleum gas . Through test practice, we research into the dimethyl ether test method in LPG and the LPG quality control measure.

Keywords liquefied petroleum gas dimethyl ether test control

1 前言

随着国际油价的不断攀高,液化石油气的价格也一路上涨,作为从煤转化而来的清洁燃料——二甲醚成为液化石油气的替代产品而渐显优势。我国为煤炭资源相对丰富的国家,二甲醚的生产、应用正方兴未艾,其储运和应用的相关问题正亟待解决,但在液化石油气中掺二甲醚已经是行业内公开的秘密,所以加紧对液化石油气中二甲醚的检测方法和控制措施的研究是非常必要和及时的。我公司于2008年初建立了液化石油气气源检测实验室,本人负责对液化石油气成分及其中所掺的二甲醚进行检测和控制,通过检测实践,探索出检测液化石油气中二甲醚含量的比较实用的方法。

2 二甲醚基本特性

二甲醚又称甲醚,简称 DME,化学式 CH_3OCH_3 ,相对分子量 46.07,在常温和常压下是一种无色易燃、有轻微醚香味的气体,密度为 $2.06\text{kg}/\text{m}^3$,比空气重,具有惰性、无毒,燃烧时火焰略带光亮。常温下其

饱和蒸气压是 0.51MPa ,易液化,沸点为 -24.9°C ,液态密度(20°C)为 $0.67\text{g}/\text{cm}^3$,比水轻,比液化石油气略重。二甲醚具有优良的混溶性,能同大多数极性和非极性有机溶剂混溶,加入少量助剂后就可与水以任意比互溶。其与液化石油气中主要成分丙烷和丁烷的有关性质比较如表 1。

表 1 二甲醚的物理化学性质与丙烷和丁烷的比较

项目	二甲醚	丙烷	正丁烷
沸点 $^\circ\text{C}$	-24.9	-42.1	-0.5
蒸气压力(20°C) MPa	0.51	0.84	0.21
液体密度(20°C) g/cm^3	0.668	0.501	0.61
气体相对密度	1.59	1.52	2.01
低热值 MJ/m^3	64.7	91.1	118.6
自燃温度(1atm) $^\circ\text{C}$	235	470	365
爆炸极限范围%	3.4-17	2.1-9.4	1.9-8.4

3 液化石油气中二甲醚检测的必要性

二甲醚是一种具有较好发展前景的适合我国能

源结构的替代能源产品,所以国家建设部出台了《城镇燃气用二甲醚标准》(CJ/T259-2007),于2008年1月1日正式实施,为二甲醚民用提供了行业标准。然而二甲醚还没有国家标准,它的储运和应用不能简单地套用液化石油气的标准,更不能随意地在液化石油气中掺入二甲醚进行储运、销售。首先,二甲醚具有胶溶性,会腐蚀液化石油气钢瓶密封圈而导致气体泄漏,所以从安全性考虑,国家质量监督检验检疫总局于2008年3月7日发文明确规定不得在民用液化石油气中掺入二甲醚后充入液化石油气钢瓶。实际上二甲醚对燃气具的接入胶管、管道燃气的调压器等设备的橡胶配件同样有腐蚀性,所以二甲醚同样不适合掺入目前的管道液化石油气中。其次,二甲醚的热值较低,约同体积液化石油气的60%,以二甲醚掺入液化石油气中以液化石油气的名义销售,这显然是一种以次充好的欺骗行为,损害了购气单位的利益,最终损害了用户的利益。总之,作为城市燃气供应单位从自身与用户的安全和利益出发,必须对掺二甲醚的液化石油气进行检测和控制。

我公司是温州市主城区管道燃气供应单位,目前供应的气源是液化石油气,由于公司没有自己的液化石油气储配基地,所以气源基本上来自温州两家液化石油气气源供应商的二级或三级储配站,以液化石油气槽车运进公司的气化站进行气化供气。某供应商液化石油气储配站也生产二甲醚,可想而知,我公司所购的液化石油气中没有掺二甲醚几乎是不可能的。为确保管道供气的安全,维护公司和用户的利益,我公司舍得花本钱,建立气源检测实验室,进口先进的气相色谱仪,对液化石油气的成分进行分析,尤其是加强对液化石油气中的二甲醚进行检测,以2008年4月份分析结果为例,如表2所示。

从表2中可知液化石油气中二甲醚掺入是普遍

甚至是严重的,所以对液化石油气中二甲醚进行检测和控制不但是必要的而且是紧迫的。

4 液化石油气中二甲醚的检测方法实践与探索

4.1 普通液化石油气组成的检测方法和设备

液化石油气组成测定法(色谱法)使用的是石油化工行业标准 SH/T0230-92,适用于石油气 C2-C4 及总 C5 烃类组成(不包括双烯烃和炔烃)及炼油厂生产的液化石油气的测定。当试样被载气带入气相色谱柱,在色谱柱内被分离成相应的组分,然后通过热导检测器,利用记录到的色谱图,用面积归一化法计算出各组分的百分含量。目前,气相色谱的技术发展很快,色谱柱一般都不用使用者自己配制了,有专业的厂家生产液化石油气专用填充色谱柱或毛细管色谱柱,分离效果好,质量稳定,使用寿命长。检测器也更多的使用氢火焰检测器(FID),灵敏度比热导检测器(TCD)高10倍。所以现在检测液化石油气的色谱仪一般选用填充柱或毛细管柱,同时配备热导检测器和氢火焰检测器,前者一般用于对外检测,后者一般用于日常检测。

液化石油气成分色谱分析是一种常量或微量的分析,作为气相色谱仪的选购,一般国产的色谱仪能够满足液化石油气组成测定的要求,但在灵敏度、准确性、稳定性和使用寿命方面与进口的色谱仪差距还是很大的,所以经济条件允许,以采购性价比较高的进口色谱仪为佳。

4.2 液化石油气中二甲醚的检测方法实践与探索

对于掺有二甲醚的液化石油气的检测方法应该在液化石油气检测方法的基础上,结合二甲醚的物理化学性质,经试验研究后确定相关仪器参数,比对

表2 2008年4月份液化石油气中二甲醚检测含量一览表

供气单位	A 气源单位									
日期	1	2	3	5	9	10	11	13	14	17
二甲醚体积%	21.66	18.53	0.45	1.12	0.14	0.64	16.57	18.12	16.51	14.2
供气单位	A 气源单位					B 气源单位				
日期	18	21	22	24	28	3	6	8	23	25
二甲醚体积%	8.02	17.39	18.15	23.3	18.97	2	2.51	0.51	3.4	3.88

标准物质而确定,同时确定仪器设备的配置。现结合我公司的检测实践,说明如下:

(1)进样系统:由于液化石油气各组分的蒸气压不同,各组分在气相与液相的含量是不同的,二甲醚在液化石油气中的气、液相组分含量也是差别较大的,所以含二甲醚液化石油气试样要以液相直接进样或液相气化后再进样。液化石油气在气化后一般接六通阀并由载气带入色谱柱中(见图1)。

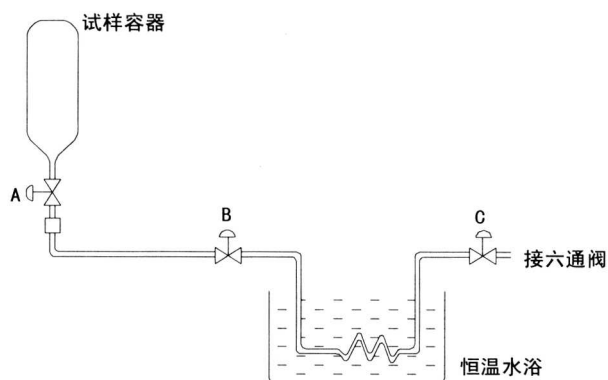


图1 气化试样系统连接图

(2)分离系统:二甲醚与液化石油气中轻烃各组分是非同类的有机物,只有将其与液化石油气各组分完全分离,才能进行检测。我曾试用 10m×3mmID×1um 的液化石油气专用填充柱对二甲醚进行分离,以氮气为载气,流量为 15ml/min, FID 为检测器,柱箱温度选择 30℃,结果在正/异丁烯(保留时间 20.8min)和反丁烯(保留时间 24.9min)之间,二甲醚以 23.3min 的保留时间从柱子中分离出来。应该说分离的效果是比较好的(见图2)。

但过了几天我发现二甲醚的保留时间不断向前飘移,一周时间内从 23.3min 减小到 21.8min。于是我把柱子进行了老化,但二甲醚的保留时间还是继续向前飘移。由此可见,用液化石油气专用柱分离二甲醚的效果不好。之后我用所购的毛细管柱进行试验。这是一根进口的 HP-PLOT/Q 毛细管柱,规格为 30m×0.53mmID×40um,以氮气为载气,分流进样,分流比为 1:80,采用程序升温, FID 为检测器。结果二甲醚在丙烷(保留时间 4.3min)和异丁烷(保留时间 7.0min)之间以 5.0min 从毛细管柱中分离出来,分离效果非常好(见图3、表3)。

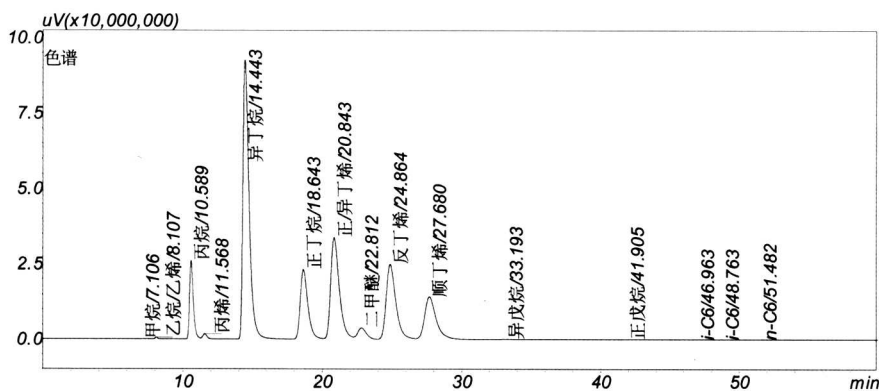


图2 液化石油气专用填充柱色谱图

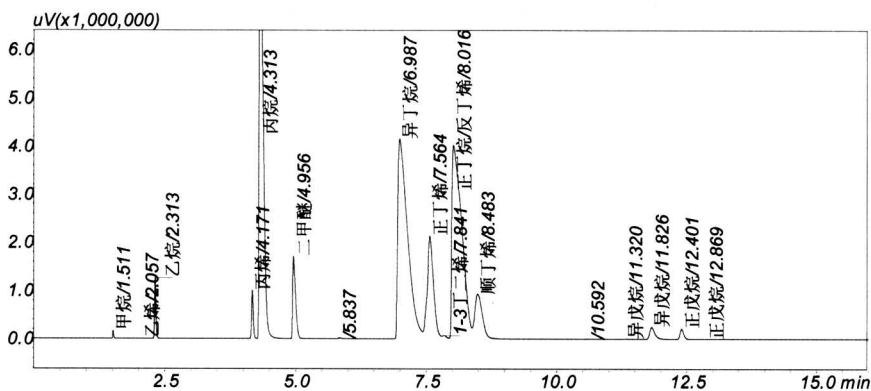


图3 毛细管柱分离含二甲醚液化石油气色谱图

表3 毛细管柱分离含二甲醚液化石油气各组分体积分数计算表

峰号	保留时间 (min)	组分名	峰高(uv)	峰面积 (uv·min) (半峰高×半峰宽)	体积%
1	1.511	甲烷	164 606	218 899	0.368
2	2.057	乙烯	6 687	10 990	0.009
3	2.313	乙烷	1 251 058	2 337 058	1.984
4	4.171	丙烯	1 004 633	2 328 712	1.343
5	4.313	丙烷	8 933 313	47 702 164	26.708
6	4.956	二甲醚	1 710 484	6 778 324	8.821
7	5.837		21 110	126 412	0
8	6.987	异丁烷	4 147 063	54 238 580	24.44
9	7.564	正/异丁烯	2 130 555	18 198 486	8.262
10	7.841	1、3丁二烯	31 418	107 484	0.046
11	8.016	正丁烷/反丁烯	4 015 243	52 614 341	23.001
12	8.483	顺丁烯	929 809	9 611 808	4.105
13	10.592		3 929	48 315	0
14	11.32	异戊烷	6 849	38 393	0.012
15	11.826	异戊烷	249 743	1 773 596	0.549
16	12.401	正戊烷	214 213	1 089 068	0.348
17	12.869	正戊烷	2 083	15 823	0.005
全部			24 822 796	197 238 453	100

(3)检测系统:我公司的气相色谱仪是选用日本进口的岛津 GC2014 气相色谱仪,同时有热导检测器和氢火焰检测器配置。考虑到检测的灵敏度和检测速度,我公司采用氢火焰检测器进行试验。以氢气发生器产生氢气和空气发生器提供空气气源,仪器采用自动点火系统。氢气流量控制在 55kPa,空气流量控制在 40 kPa,系统检测稳定。

(4)色谱操作条件设定:见表 4。

(5)色谱数据处理:我公司使用岛津公司配套的 solution 操作系统对气相色谱仪进行操作控制和数据处理。由于液化石油气组分多,我把谱图上保留时间很接近的组分分别配置在两组标准气体中,而且同一组标准气体各组分彼此拉开浓度差值,以便对各组分进行定性分析。这样购买了两瓶混合标准气体。如表 5。

◆ 定性分析(各组分保留时间确定):分别对这两瓶标准气体进样检测,得到谱图(如图 4、图 5)。

运用面积归一化公式:

$$V_i = \frac{A_i \times f_{vi}}{\sum A_i \times f_{vi}} \times 100$$

V_i —某组分的体积分数

A_i —某组分峰面积(为半峰高与半峰宽之乘积)

f_{vi} —某组分校正因子。

标准气体中校正因子先暂以碳数规律粗略计算,即甲烷为 1,乙烷为 1/2,丙烷为 1/3……依此类推,二甲醚为 1/2,计算得各组分的体积分数与各组分已知浓度比较即可定性得到各组分的保留时间(如表 6)。

◆ 校正因子计算:以甲烷校正因子为 1,丙烷校正因子为 1/3,以标准气体进样检测,将得到的谱图中各组分峰面积数据均与甲烷或丙烷对比,运用面积归一化公式计算其他组分校正因子,取 2 次进样检测结果计算的平均值。我公司实验室对含二甲醚液化石油气各组分的校正因子检测计算结果如表 5。值得注意的是二甲醚的校正因子为 0.774,与用碳

表 4 推荐的色谱柱和色谱操作条件

项目	毛细管柱法
色谱柱固定相	聚苯乙烯-二乙烯基苯 (PLOT-Q 柱)
柱管材质	熔融石英
色谱柱长	30m
柱内径	0.53mm
膜厚	40um
检测器	氢火焰离子化检测器
柱箱温度	初始温度 70℃, 保持 2min, 以 25℃/min 的速度升至 120℃, 保持 5min, 再以 30℃/min 的速度升温至 170℃, 保持 5min。
进样口 (SPL) 温度	80℃
检测器温度	220℃
载气平均线速度	50cm/s
分流比	80

表 5 标准气体各组份体积分数 (%)

混合标准气体 1		混合标准气体 2	
成分	体积分数	成分	体积分数
甲烷	1.27	乙烯	1.63
乙烷	2.43	丙烯	2.39
丙二烯	4.27	丙烷	3.48
正丁烷	0.52	异丁烷	0.48
正丁烯	0.99	异丁烯	0.94
顺丁烯	0.2	反丁烯	0.21
正戊烷	0.09	异戊烷	0.11
1、3 丁二烯	1.8	二甲醚	1.74
氮气	余量	氮气	余量

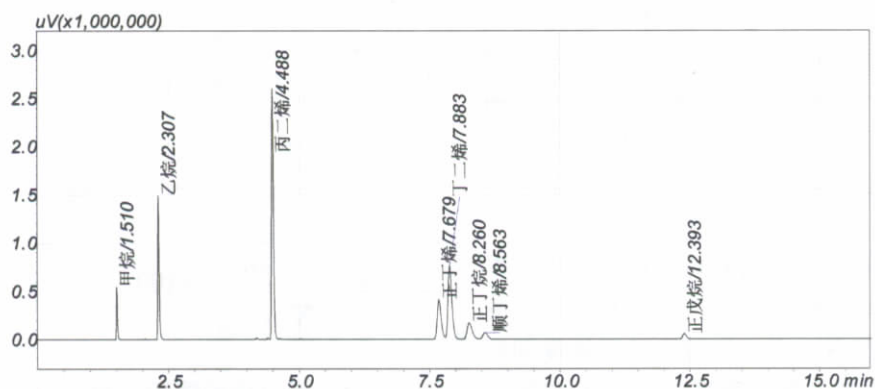


图 4 标准气体 1 各组分定性色谱图

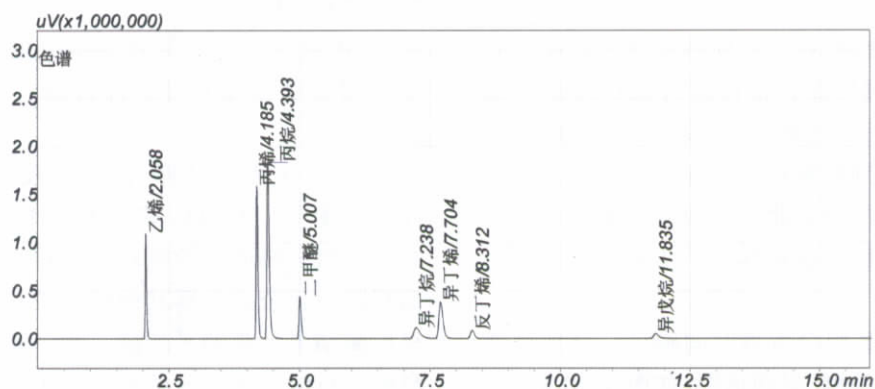


图 5 标准气体 2 各组分定性色谱图

表6 含二甲醚液化石油气各组分的保留时间和校正因子

组分名称	保留时间	校正因子	组分名称	保留时间	校正因子
甲烷	1.509	1	正丁烯	7.68	0.2696
乙烯	2.05	0.4885	异丁烯	7.683	0.2557
乙烷	2.309	0.5053	1,3-丁二烯	7.883	0.2623
丙烯	4.176	0.3419	正丁烷	8.264	0.2602
丙烷	4.384	0.3328	反丁烯	8.287	0.2628
丙二烯	4.49	0.3689	顺丁烯	8.566	0.254
二甲醚	4.995	0.7742	异戊烷	11.818	0.1849
异丁烷	7.219	0.268	正戊烷	12.393	0.1901

数规律估计的值 0.5 相差较大,明确这一点对正确计算液化石油气中二甲醚以及其它组分的含量具有重要的作用。

◆ 定量分析:求出各组分的校正因子后就可以输入 solution 操作系统,这样,每次进样检测后系统就可以自动计算并打印色谱分析报告单了。

5 液化石油气中二甲醚的控制措施

我公司一直很重视气源质量的控制。在未建立液化石油气检测实验室进行气源质量检测时,我公司就尽量购买丙烷含量高的液化石油气,判断的标准是每次槽车到达时气体的压力是否符合要求。但由于二甲醚的蒸气压要比丁烷的高得多,掺了二甲醚的液化石油气压力并不低,但用户反映液化石油气质量时好时坏,所以我公司下决心建设气源检测实验室对含二甲醚的液化石油气进行检测。从此我公司对液化石油气气源质量的控制进入了以检测数据为依据的时期,通过检测,液化石油气中是否掺有二甲醚以及掺入多少,我公司都很清楚。为控制液化石油气中的二甲醚,我公司采取以下一些措施:

(1)制定气源检测制度,对液化石油气进行定检和抽检相结合。目前我公司四个气化站每天从温州两家液化石油气供应商共进气 4 车约计 40t,实验室每天对每个单位气源随机抽取一个样品进行定检,另外对气质有怀疑的气源再进行抽检。

(2)根据液化石油气国家标准,制定公司掺有二甲醚的液化石油气质量的内部控制标准。规定含二甲醚的液化石油气为不合格,二甲醚含量超过 1%

要通知供应商责令整改,并由公司采购部门与供应商交涉,降价处理。对二甲醚超过 8%的液化石油气规定为严重不合格,视情况予以折价或退货处理。

(3)由于我公司气化站储罐容量不大,而日出气量大,为保障用户供气,暂无法对所有不合格的液化石油气都进行退货,但我公司已与某液化石油气公司储配站签约,拟租用较大容量的储罐,事先批量购进质量合格的液化石油气储存起来,再陆续运到各气化站。

(4)事先与气源供应商签署合同,对液化石油气的质量提出明确的要求,优质优价。加强对合同的管理。

(5)引入竞争机制,向液化石油气质量好的气源供应商多进气,逐步淘汰气源质量差的供应商。

(6)开辟新的气源供应渠道,直接与有关炼油厂联系,派槽车直接从厂家购气。

通过多种措施,特别是根据液化石油气中二甲醚的含量高低对液化石油气进行等级分类和价格进行制裁,以及对严重不合格的液化石油气进行退货处理,我公司目前的液化石油气质量有了明显好转(见表 7),液化石油气中掺二甲醚的含量大幅度下降,确保了供气安全及公司和用户的利益,对液化石油气中二甲醚的检测功不可没。但由于利益的驱动,不时会有大量的二甲醚掺入到液化石油气中,故对二甲醚的检测与控制任重而道远。

6 结语

对用户进行安全、保质、保量地供气是每家管道

表 7 2008 年 7 月份液化石油气中二甲醚检测含量一览表

	日期	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
含	A 气源	1.461	1.916	1.535	1.499	3.478	3.604	1.754	1.776	12.07	3.323	2.223
	B 气源	2.692	2.607	1.124	1.741		2.139	0.987	4.048	2.656	5.274	3.028
二	日期	13	14	15	15	16	16	17	18	19	20	21
	A 气源	22.575		1.896	2.43	1.969	2.027	2.627		19.23	19.82	1.305
甲	B 气源	3.161	2.432	2.358		2.287		2.991	1.335	0.379	0.868	2.045
	日期	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
醚	A 气源	1.356	1.439	0.735	6.153	1.983	1.015	1.56	1.199	7.368	2.163	
	B 气源	1.777	0.168	2.051	1.51		2.108	1.019	1.699	1.046	1.436	

燃气企业义不容辞的职责,也是企业生存和发展的前提条件。在当前石油资源供应紧张,液化石油气中掺二甲醚愈益严重的情况下,我公司通过对液化石油气中二甲醚的检测和控制进行了积极实践和探索,取得了明显的效果。希望我们的经验能对同行有所裨益并能起到抛砖引玉的结果。

参考文献

- 1 祖因希.液化石油气操作技术与安全管理.化学工业出版社
- 2 武杰,庞增义等《气相色谱仪器系统》.化学工业出版社
- 3 液化石油气组成测定法(色谱法).石油化工业标准 SH/T0230-92
- 4 许国旺.现代实用气相色谱法.化学工业社

榆林—济南输气管道工程开工

全长 1 045km,设计年输气量 30 亿 m³。

2008 年 11 月 18 日,榆林—济南输气管道工程启动动员大会在山西省太原市召开,标志着榆林—济南输气管道工程正式开工建设。

榆林—济南输气管道工程是国家“十一五”重点工程,也是中国石化继川气东送管道工程之后建设的又一条重要输气管道。榆林—济南输气管道西起陕西省榆林市,东至山东省济南市,途经陕西、山西、河南、山东四省 8 个地(市)、22 个县(区),穿越毛乌素沙漠、黄土高原、吕梁山脉、太岳山脉、太行山脉,线路全长 1 045km,设计年输气量 30 亿 m³。根据集团公司安排,工程将于 2010 年 9 月建成投产,其中濮阳—济南段将于 2009 年 11 月中旬投产。

榆林—济南输气管道工程建成后,将成为国家天然气干线管网重要的组成部分,对于落实中国石化“天然气大发展”战略,确保向管道沿线各地稳定供气,推动地方经济发展,提高人民生活质量,改善沿线生态环境,都具有十分重要的意义。

摘自(燃气在线 www.gas800.com)