

DIN 51666**DIN**

ICS 75.160.30

**Prüfung von Mineralölerzeugnissen –
Bestimmung der Zusammensetzung zur Ermittlung des
Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes von Heizgasen in Raffinerien –
Gaschromatographisches Verfahren**

Testing of petroleum products –
Determination of composition for calculation of carbon content and calorific value of
heating gas from refineries –
Gas chromatography method

Essai sur des produits pétroliers –
Détermination de la composition pour calcul de la teneur en carbone et de la valeur
calorifique du gaz de chauffage usées par la raffinerie –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Gesamtumfang 14 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein gaschromatographisches Verfahren fest für die Untersuchung von Heizgasen, wie sie in Raffinerien als Energieträger erzeugt und/oder eingesetzt werden. Mit dem gaschromatographischen Verfahren können folgende Bestandteile von Gasen in Konzentrationen ermittelt werden, wie sie in Raffinerien typischerweise anfallen. Wasser findet dabei keine Berücksichtigung. Die Ergebnisse beziehen sich auf trockenes Gas.

Nr	Synonym	Formel
1	Wasserstoff	H ₂
2	Sauerstoff/Argon	O ₂ /Ar
3	Stickstoff	N ₂
4	Kohlenstoffmonooxid	CO
5	Kohlenstoffdioxid	CO ₂
6	Schwefelwasserstoff	H ₂ S
7	Methan	CH ₄
8	Ethan	C ₂ H ₆
9	Ethen	C ₂ H ₄
10	Ethin (Acetylen)	C ₂ H ₂
11	Propan	C ₃ H ₈
12	Propen	C ₃ H ₆
13	Propin (Methylacetylen)	C ₃ H ₄
14	Propadien	C ₃ H ₄
15	<i>i</i> -Butan	C ₄ H ₁₀
16	<i>n</i> -Butan	C ₄ H ₁₀
17	<i>trans</i> -2-Buten	C ₄ H ₈
18	1-Buten	C ₄ H ₈
19	2-Methylpropen	C ₄ H ₈
20	<i>cis</i> -2-Buten	C ₄ H ₈
21	1,3-Butadien	C ₄ H ₆
22	<i>i</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂
23	<i>n</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂
24	weitere Verbindungen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen ohne <i>i</i> - und <i>n</i> -Pentan	(C ₅ +)

Je nach Verfahren und technischer Ausrüstung des Messplatzes besteht die Möglichkeit, auch höhere Kohlenwasserstoffe als oben genannt einzeln auszuweisen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51405, *Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, verwandten Flüssigkeiten und Lösemitteln für Lacke und Anstrichstoffe — Gaschromatographische Analyse — Allgemeine Arbeitsgrundlagen*

DIN 51857, *Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase — Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen*

3 Kurzbeschreibung

3.1 Allgemeines

Diese Norm legt ein Verfahren fest, das geeignet ist, alle Einzelkomponenten in raffinerietypischen Heizgasen zu bestimmen, wie in Abschnitt 1 beschrieben. Dabei können Systeme eingesetzt werden, die in mehreren einzelnen Schritten Gruppen von Spezies bestimmen, die anschließend zusammengerechnet werden, oder Systeme, die aufgrund ihrer technischen Ausrüstung simultane Prozesse zulassen.

Je nach Konfiguration der Analysensysteme werden höhere Kohlenwasserstoffe z. B. mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen als Summenparameter ausgewiesen. Beispielhaft wird in der Folge ein Verfahren geschildert. Die unterschiedlichen Konfigurationen der Analysensysteme entsprechen dieser Norm, wenn nachgewiesen wurde, dass die für diese Norm geltenden Präzisionen erfüllt sind.

Eine mögliche Säulenkombination mit Diagrammen ist in Anhang B dargestellt (Bild 1 bis Bild 5).

3.2 GC-Verfahren

Es werden mindestens 3 Trenn-Systeme benötigt, die simultan in einem Gaschromatographen betrieben werden können. Die Probenaufgabe erfolgt mittels Gasdosierschleifen.

Trenn-System 1

Alle Komponenten außer Wasserstoff (H_2) werden an porösem Polymerpackungsmaterial und Molsieb zurückgehalten und dann zurückgespült. H_2 wird mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) mit Stickstoff als Trägergas detektiert.

Trenn-System 2

Das zweite Analysesystem trennt die Gase O_2/Ar , N_2 , CH_4 und CO sowie Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenwasserstoffe mit 2 Kohlenstoffatomen (C_2 -KW) und Schwefelwasserstoff mit Helium als Trägergas und einem TCD.

Nach Vortrennung auf der Säule mit einer Polymerpackung mittlerer Polarität auf Basis von Divinylbenzol (Säule 3) werden Propan und höhere Komponenten rückgespült und als Abgas ohne weitere Bestimmung aus dem System entfernt.

Befinden sich die Gase O_2/Ar , N_2 , CH_4 und CO auf der Molsieb-13X-Säule (Säule 6), wird diese Säule aus dem Gasstrom isoliert. Von der Säule mit einer Polymerpackung hoher Polarität auf Basis von Divinylbenzol/Ethylenglykol-dimethacrylat (Säule 4) eluieren Kohlenstoffdioxid (CO_2), C_2 -KW und Schwefelwasserstoff und werden detektiert. Die C_2 -KW finden keine Berücksichtigung in der Auswertung. Danach wird die Molsieb-13X-Säule (Säule 6) eluiert und die Komponenten ebenso mit TCD detektiert.

Trenn-System 3

Das 3. Analysensystem trennt und quantifiziert alle Kohlenwasserstoffe mittels FID und Wasserstoff oder Helium als Trägergas. Es sind 2 Säulen in Reihe geschaltet. Von einer Methylsiliconöl-Säule (Säule 1) werden die Komponenten oberhalb eines definierten Schnittpunktes zum Beispiel bei *n*-Pentan zurückgespült und als Summenparameter bestimmt. Die Kohlenwasserstoffe auf der Aluminiumoxid-Säule (Säule 2) werden anschließend einzeln quantifiziert.

4 Chemikalien und Prüfmittel

4.1 Gase

- 4.1.1 **Wasserstoff**, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (*IV*).
- 4.1.2 **Helium**, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (*IV*).
- 4.1.3 **Stickstoff**, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (*IV*).
- 4.1.4 **Druckluft**, öl- und wasserfrei.
- 4.1.5 **Argon**, als alternatives Trägergas für Tensystem 2 mit einer Reinheit von min. 99,995 % (*IV*).

Für die Heliumversorgung wird die Installation eines Feuchtigkeitsfilters empfohlen.

4.2 Kalibrierprobe

Zertifizierte Referenzgasgemische in Zusammensetzungen, die geeignet sind für die Ermittlung der erforderlichen Responsefaktoren und Retentionszeiten des Systems vorzugsweise in Stoffmengenanteilen x_i in % (mol/100 mol). Dieser Stoffmengenanteil ist unabhängig von Druck und Temperatur.

5 Geräte

Es werden die üblichen Laboratoriums- und Glasgeräte mit nachfolgenden Prüfgeräten verwendet:

5.1 Gaschromatographische Prüfeinrichtung

5.1.1 Analysensystem

Allgemeine Grundlagen, die das System erfüllen muss, sind in DIN 51405 festgelegt. Die gaschromatographische Einheit kann sich aus einem oder mehreren Gaschromatographen zusammensetzen, die die Möglichkeit zum isothermen und/oder temperaturprogrammierten Betrieb bieten und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und Flammenionisationsdetektor (FID) ausgerüstet sind. Weiterhin ausgerüstet mit Ventilen für die Einstellung der Durchflussmengen der Gasströme, Gasdosiereinrichtungen mit Dosierschleifen und einer Auswerteeinheit. Optional ausgestattet mit einem Probenverdampfersystem.

5.1.2 Säulen

Es sind Kombinationen mit gepackten und mit Kapillarsäulen möglich. Es muss sichergestellt sein, dass eine quantitative Trennung aller einzeln auszuweisenden Substanzen (siehe Abschnitt 1) erfolgt und die als Summe ausgewiesenen Parameter vollständig erfasst werden. Ein Beispiel für eine geeignete Auswahl ist im Anhang B dieser Norm aufgeführt.

6 Kalibrierung

6.1 Allgemeines

Je nach Herstellungsverfahren für das Referenzgasgemisch wird der Gehalt jeder Messkomponente i als Stoffmengenanteil % (mol/100 mol) auf dem Zertifikat ausgewiesen. Zur Erzielung einer möglichst einfachen Auswertung sollten die Angaben des Zertifikates für die Kalibrierung auf Stoffmengenanteile erforderlichenfalls umgerechnet werden.

Die Linearität der Detektoren wird nach DIN 51405 überprüft.

Zur Kalibrierung wird bei Bedarf ein Referenzgasgemisch analysiert. Dabei muss für jedes Teilsystem (siehe Abschnitt 3) mindestens eine Komponente kalibriert werden.

Zum Beispiel für Trenn-System 1: Wasserstoff, für Trenn-System 2: Stickstoff und Trenn-System 3: Propan. Mit diesen drei Komponenten wird eine externe Kalibrierung durchgeführt und der jeweilige absolute Responsefaktor bestimmt. Für alle anderen Komponenten werden relative Responsefaktoren angewandt (siehe 6.2). Der relative Responsefaktor der Bezugskomponente pro Trenn-System (Standard) wird zu 1,0 berechnet.

Alternativ können für alle zu bestimmenden Verbindungen mit einem Referenzgasgemisch die absoluten Responsefaktoren ermittelt werden, wenn eine reproduzierbare Aufgabe der Probenmenge bei konstanten Analysebedingungen möglich ist (externer Standard). Eine Überprüfung dieser Kalibrierung kann mit einem Gasgemisch mit weniger Komponenten durchgeführt werden (siehe oben).

6.2 Relativer Responsefaktor

Zur Bestimmung der relativen Responsefaktoren wird in einem Trenn-System mindestens eine Komponente als Bezug festgelegt. Der relative Responsefaktor wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_{St}} \quad (2)$$

Dabei ist

RRF_i der relative Responsefaktor der Komponente i ;

RF_i der absolute Responsefaktor der Komponente i ;

RF_{St} der absolute Responsefaktor der Bezugskomponente St aus dem Standardlauf.

6.3 Absoluter Responsefaktor

Das Verhältnis zwischen Stoffmengenanteil und Peakfläche wird ermittelt und der absolute Responsefaktor nach folgender Gleichung berechnet:

$$RF_i = \frac{c_{i,St}}{A_{i,St}} \quad (1)$$

Dabei ist

RF_i der absolute Responsefaktor der Komponente i ;