

DIN EN 15984

ICS 75.160.30

Ersatz für
DIN 51666:2007-01

**Mineralölindustrie und -produkte –
Bestimmung der Zusammensetzung von Heizgas für Raffinerien und
Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes –
Gaschromatographisches Verfahren;
Deutsche Fassung EN 15984:2011**

Petroleum industry and products –

Determination of composition of refinery heating gas and calculation of carbon content
and calorific value –

Gas chromatography method;

German version EN 15984:2011

Industries et produits pétroliers –

Détermination de la composition des gaz combustibles de raffinerie, de leur pouvoir
calorifique et de leur teneur en carbone –

Méthode par chromatographie en phase gazeuse;

Version allemande EN 15984:2011

Gesamtumfang 24 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15984:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Änderungen

Gegenüber DIN 51666:2007-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übernahme der EN 15984, die auf der Basis der DIN 51666 erstellt wurde.
- b) Im Abschnitt Auswertung wurden die Symbole teilweise geändert sowie der Begriff „unterer Heizwert“ verwendet.

Frühere Ausgaben

DIN 51666: 2007-01

Deutsche Fassung

Mineralölindustrie und -produkte —
Bestimmung der Zusammensetzung von Heizgas für Raffinerien
und Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes —
Gaschromatographisches Verfahren

Petroleum industry and products —
Determination of composition of refinery heating gas and
calculation of carbon content and calorific value —
Gas chromatography method

Industries et produits pétroliers —
Détermination de la composition des gaz combustibles de
raffinerie, de leur pouvoir calorifique et de leur teneur en
carbone —
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 9. März 2011 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Kurzbeschreibung	4
3 Chemikalien und Prüfmittel	4
3.1 Gase	4
3.2 Kalibrierprobe	5
4 Geräte.....	6
5 Gaschromatographisches Verfahren	6
5.1 Analysensystem.....	6
5.2 System-Konfiguration	6
5.3 Säulen	7
6 Kalibrierung.....	7
6.1 Allgemeines.....	7
6.2 Absoluter Responsefaktor.....	7
6.3 Relativer Responsefaktor	8
7 Auswertung	8
7.1 Allgemeines.....	8
7.2 Berechnung der nicht normierten Molfraktionen	8
7.3 Berechnung der normierten Zusammensetzung (Bezugskomponenten).....	8
7.4 Berechnung des Kohlenstoff-Gehalts	9
7.5 Berechnung des Heizwertes, massenbezogen.....	10
8 Angabe der Ergebnisse.....	10
9 Präzision	10
9.1 Allgemeines.....	10
9.2 Wiederholbarkeit, r	11
9.3 Vergleichbarkeit, R	11
10 Prüfbericht.....	11
Anhang A (informativ) Mögliche Säulen-Kombinationen.....	12
Anhang B (normativ) Linearitätsprüfung des Detektors.....	17
Anhang C (informativ) Berechnungsbeispiel	19
Anhang D (normativ) Angaben zur Berechnung.....	20
Literaturhinweise	22

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15984:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Oktober 2011, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 2011 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument basiert auf einer DIN-Norm [3], die den selben Anwendungsbereich zum Inhalt hat.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein gaschromatographisches Verfahren für die Bestimmung der Zusammensetzung von Brenngasen fest, wie sie in Raffinerien als Heizgase verwendet werden. Die Ergebnisse werden zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des unteren Heizwertes verwendet.

Mit dem gaschromatographischen Verfahren können insgesamt 23 Bestandteile von Heizgasen in Konzentrationen ermittelt werden, wie sie in Raffinerien typischerweise anfallen (siehe Tabelle 1 für weitere Details).

Wasser findet dabei keine Berücksichtigung. Die Ergebnisse beziehen sich auf trockenes Gas.

ANMERKUNG 1 Je nach verwendeter Ausrüstung besteht die Möglichkeit, auch höhere Kohlenwasserstoffe auszuweisen.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieser Europäischen Norm wird zur Angabe des Volumenanteils (φ) einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

WICHTIG — Diese Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Internationalen Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen in Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

2 Kurzbeschreibung

Diese Norm legt ein Verfahren fest, das geeignet ist, alle Einzelkomponenten in raffinerietypischen Heizgasen zu bestimmen, wie in Tabelle 1 beschrieben.

ANMERKUNG Die Gehaltsbereiche in denen die Komponenten bestimmt werden können, sind abhängig von der aktuellen Probenzusammensetzung, da höhere Anteile einer bestimmten Komponente den Erfassungsbereich einer anderen nahebei eluierenden Komponente beeinflussen können. Die im Allgemeinen für alle Komponenten anwendbaren Gehaltsbereiche sind:

- Kohlenwasserstoffe von 0,01 (mol/100 mol) bis 100 (mol/100 mol);
- nicht kondensierende Gase von 0,02 (mol/100 mol) bis 100 (mol/100 mol);
- für Schwefelwasserstoff ist ein Bereich von 0,1 (mol/100 mol) bis 10 (mol/100 mol) als geeignet befunden worden.

Dafür sind drei verschiedene Trennsysteme erforderlich; diese dürfen als drei einzelne Gaschromatographen oder als ein Gerät, indem alle Trennsysteme integriert sind, ausgeführt werden.

Je nach Konfiguration der Trennsysteme werden Kohlenwasserstoffe, mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen, als Summenparameter ausgewiesen. Die Zusammensetzung des Raffineriegases wird zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes verwendet. Beispielhaft wird in der Folge ein Verfahren geschildert. Eine Konfiguration der Trennsysteme entspricht dieser Norm, wenn nachgewiesen wurde, dass die in Abschnitt 9 angegebene Präzision erfüllt ist.

3 Chemikalien und Prüfmittel

3.1 Gase

3.1.1 Wasserstoff, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (V/V).

3.1.2 Helium, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (V/V).

3.1.3 Stickstoff, mit einer Reinheit von min. 99,995 % (VII).

3.1.4 Druckluft, öl- und wasserfrei.

3.1.5 Argon, als alternatives Trägergas für Trenn-System 2 mit einer Reinheit von min. 99,995 % (VII).

3.2 Kalibrierprobe

Ein zertifiziertes Referenzgasgemisch mit einer Zusammensetzung, die für die Ermittlung der erforderlichen Responsefaktoren (siehe 6.1) und Retentionszeiten geeignet ist, ist erforderlich.

Tabelle 1 — Bestandteile von Heizgasen

Nr.	Synonym	chemische Formel
1	Wasserstoff	H ₂
2	Sauerstoff/Argon	O ₂ /Ar
3	Stickstoff	N ₂
4	Kohlenstoffmonoxid	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	Isobutan	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₊)	—

4 Geräte

4.1 Es werden die üblichen **Labor- und Glasgeräte** sowie die nachfolgenden verwendet.

4.2 Gaschromatographische Prüfeinrichtung die mit den Anforderungen nach Abschnitt 5 übereinstimmt und aus mindestens 3 Trenn-Systemen besteht, die simultan in einem Gaschromatographen betrieben werden können. Weiterhin sollten ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) verfügbar sein.

5 Gaschromatographisches Verfahren

5.1 Analysensystem

Die gaschromatographische Einheit besteht aus folgenden 3 Teilen:

1) Trenn-System 1

Alle Komponenten außer Wasserstoff (siehe Tabelle 1) werden an porösem Polymerpackungsmaterial und Molsieb zurückgehalten und dann zurückgespült.

ANMERKUNG HayeSep[®] und Molsieve[®] sind Beispiele für handelsübliche Produkte.

Wasserstoff wird mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (en: Thermal conductivity detector, WLD) mit Stickstoff (3.1.3) als Trägergas detektiert (siehe Bild A.4).

2) Trenn-System 2

Das zweite Analysesystem trennt die nicht-kondensierenden Gase sowie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenwasserstoffe mit 2 Kohlenstoffatomen (C₂-KW) und Schwefelwasserstoff mit Helium (3.1.2) als Trägergas und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Nach Vortrennung auf der Säule mit einer porösen Polymerpackung (Säule 3) werden Propan und höhere Komponenten rückgespült und als Abgas aus dem System entfernt. Siehe Bild A.5 für Details.

Befinden sich die inerten Gase (O₂/Ar, N₂, CH₄ und CO) auf der Molsieb-13X-Säule, wird diese Säule aus dem Gasstrom isoliert. Von der Säule mit einer porösen Polymerpackung (Säule 4) eluieren Kohlenstoffdioxid (CO₂), C₂-KW und Schwefelwasserstoff und werden detektiert. Die C₂-KW finden keine Berücksichtigung in der Auswertung. Danach wird die Molsieb-13X-Säule (Säule 6) eluiert und die Komponenten ebenso mit dem WLD detektiert. Methan wird mit dem Trenn-System 3 nachgewiesen.

3) Trenn-System 3

Das 3. Trenn-System trennt und quantifiziert alle Kohlenwasserstoffe mittels Flammenionisationsdetektor (FID) und Wasserstoff (3.1.1) oder Helium (3.1.2) 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. Siehe Bild A.6 für Details.

5.2 System-Konfiguration

Die gaschromatographische Einheit darf sich aus einem oder mehreren Gaschromatographen zusammensetzen, die die Möglichkeit zum isothermen und/oder temperaturprogrammierten Betrieb bieten, abhängig von der System-Konfiguration. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) müssen verfügbar sein.

Zudem werden ein Gasdurchflusskontrollsystem, Gasprobenahmeventile und Umschaltventile verwendet.

Ein Auswerteeinheit muss vorhanden sein.

ANMERKUNG Optional kann ein Probenverdampfersystem verwendet werden.