

DIN EN 15984

ICS 75.160.30

Ersatz für
DIN EN 15984:2011-07

**Mineralölindustrie und -produkte –
Bestimmung der Zusammensetzung von Heizgas für Raffinerien und
Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes –
Gaschromatographisches Verfahren;
Deutsche Fassung EN 15984:2017**

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 15984:2017

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 15984:2017

Gesamtumfang 24 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15984:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15984:2011-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der Präzisionsdaten in Abschnitt 9;
- b) redaktionelle Anpassungen.

Frühere Ausgaben

DIN 51666: 2007-01
DIN EN 15984: 2011-07

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 19. Juni 2017 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 CEN-CENELEC-Management-Zentrum 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

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

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Kurzbeschreibung	4
3 Chemikalien und Hilfsmittel	5
4 Geräte	6
5 Gaschromatographische Analyse	6
5.1 Trennsysteme	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 Berechnung	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Berechnung der nicht normierten Molfraktionen	8
7.3 Bewertung der normierten Zusammensetzung (Bezugskomponenten)	8
7.4 Berechnung des Kohlenstoff-Gehalts	9
7.5 Berechnung des unteren Heizwertes, massenbezogen	10
8 Angabe der Ergebnisse	10
9 Präzision	11
9.1 Allgemeines	11
9.2 Wiederholbarkeit	11
9.3 Vergleichbarkeit	11
10 Prüfbericht	11
Anhang A (informativ) Mögliche Säulen-Kombinationen	12
Anhang B (normativ) Linearitätsprüfung des Detektors	18
Anhang C (informativ) Berechnung der Prüfdaten	20
Anhang D (normativ) Daten für die Berechnung	21
Literaturhinweise	22

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15984:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2018 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 15984:2011.

In dieser Überarbeitung wurden nur die Präzisionsdaten aktualisiert, um die realen Werte wiederzugeben, die in fünf aufeinanderfolgenden Ringversuchen von DIN/FAM in den Jahren 2009 bis 2014 durchgeführt wurden. Diese zusammengefassten Präzisionsangaben wurden von der CEN/TC 19/WG 36 berechnet und geprüft.

Dieses Dokument basiert auf einer DIN-Norm [3], die denselben Anwendungsbereich hat.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt eine gaschromatographische Analyse 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 dieser gaschromatographischen Analyse werden insgesamt 23 Bestandteile von Heizgasen in Konzentrationen bestimmt, wie sie typischerweise in Raffinerien zu finden sind (siehe Tabelle 1 für weitere Informationen).

Wasser wird nicht analysiert. Die Ergebnisse beziehen sich auf trockene Gase.

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

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

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, vor ihrer Anwendung geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz des Personals zu ergreifen, und dafür Sorge zu tragen, dass behördliche und gesetzliche Maßnahmen eingehalten werden.

2 Kurzbeschreibung

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest, das für die Bestimmung aller Komponenten in raffinerietypischen Heizgasen verwendet wird; die typischen Bestandteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

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

- Kohlenwasserstoffe von 0,01 (mol/100 mol) bis zu 100 (mol/100 mol);
- nicht kondensierende Gase von 0,02 (mol/100 mol) bis zu 100 (mol/100 mol);
- für Schwefelwasserstoff wurde ein Bereich zwischen 0,1 (mol/100 mol) bis zu 10 (mol/100 mol) als Anwendungsbereich gefunden.

Drei verschiedene Trennsysteme sind erforderlich; diese dürfen als drei einzelne Gaschromatographen oder integriert in ein Gerät ausgeführt werden.

Abhängig von der Anordnung werden Kohlenwasserstoffe mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen als Summenparameter ausgewiesen. Die Zusammensetzung des Raffinerieheizgases wird zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes verwendet. Ein typisches Verfahren wird nachfolgend beschrieben. Eine Geräteanordnung gilt als akzeptabel, wenn die Bestimmung die in Abschnitt 9 beschriebene Präzision erfüllt.

3 Chemikalien und Hilfsmittel

3.1 Gase.

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

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

3.1.3 Stickstoff, mit einer Reinheit von mindestens 99,995 % (V/V).

3.1.4 Druckluft, öl- und wasserfrei.

3.1.5 Argon, als Alternative für Trennsystem 2 mit einer Reinheit von mindestens 99,995 % (V/V).

3.2 Kalibrierprobe

Ein zertifiziertes Referenzgasgemisch mit Konzentrationen, die die Bestimmung der notwendigen Responsefaktoren (siehe 6.1) und Retentionszeiten erlauben, ist erforderlich.

Tabelle 1 — Bestandteile von Heizgasen

Nummer	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	Prop-1-in (Propin, Methylacetylen)	C ₃ H ₄
14	Allen (Propadien)	C ₃ H ₄
15	Methylpropan (<i>iso</i> -Butan)	C ₄ H ₁₀
16	<i>n</i> -Butan	C ₄ H ₁₀
17	<i>trans</i> -But-2-en (<i>trans</i> -2-Buten)	C ₄ H ₈
18	But-1-en (1-Buten)	C ₄ H ₈
19	2-Methylprop-1-en (2-Methylpropen)	C ₄ H ₈
20	<i>cis</i> -But-2-en (<i>cis</i> -2-Buten)	C ₄ H ₈
21	Buta-1,3-dien (1,3-Butadien)	C ₄ H ₆
22	2-Methylbutan (<i>iso</i> -Pentan)	C ₅ H ₁₂
23	<i>n</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂
24	andere Verbindungen mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, ausgenommen 2-Methylbutan und <i>n</i> -Pentan (C ₅₊)	

4 Geräte

4.1 Übliche Labor- und Glasgeräte.

4.2 Gaschromatographisches Gerät, das aus mindestens 3 simultan in einem Gaschromatographen arbeitenden Trennsystemen besteht. Das Gerät muss mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (en: thermal conductivity detector, TCD) und einem Flammenionisationsdetektor (en: flame ionization detector, FID) ausgestattet sein und den Anforderungen nach Abschnitt 5 entsprechen.

5 Gaschromatographische Analyse

5.1 Trennsysteme

Das gaschromatographische System besteht aus folgenden drei Teilen:

1) Trennsystem 1

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

Wasserstoff wird mit dem TCD mit Stickstoff (3.1.3) als Trägergas bestimmt (siehe Bild A.4).

2) Trennsystem 2

Das zweite Trennsystem trennt die nicht-kondensierenden Gase sowie Kohlenstoffdioxid, Kohlenwasserstoffe mit 2 Kohlenstoffatomen und Schwefelwasserstoff unter Verwendung von Helium (3.1.2) als Trägergas und mit einem TCD als Detektor. Nach Vortrennung auf der Säule mit einer porösen Polymerpackung (Säule 3) werden Propan und höhere Kohlenwasserstoffe rückgespült und abgelassen. Siehe Bild A.5 für detaillierte Informationen.

Befinden sich die inerten Gase (O_2/Ar , N_2 , CH_4 und CO) auf der Molsieb-13X-Säule, wird diese Säule isoliert. Von der Säule mit einer porösen Polymerpackung (Säule 4) eluieren Kohlenstoffdioxid, C_2 -Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff und werden detektiert. Die C_2 -Kohlenwasserstoffe aus dieser Fraktion werden für die Auswertung nicht verwendet. Danach wird die Molsieb-13X-Säule (Säule 6) eluiert und die Komponenten mit dem TCD detektiert. Methan wird mit dem Trennsystem 3 quantifiziert.

3) Trennsystem 3

Das dritte Trennsystem trennt und quantifiziert alle Kohlenwasserstoffe mittels FID und Wasserstoff (3.1.1) oder Helium (3.1.2) als Trägergas. Es sind zwei Säulen in Reihe geschaltet. Von einer Methylsilikonöl-Säule (Säule 1) werden die Komponenten oberhalb eines definierten Schnittpunktes, z. B. bei *n*-Pentan, zurückgespült und als Summenparameter bestimmt. Die Kohlenwasserstoffe von der Aluminiumoxid-Säule (Säule 2) werden anschließend einzeln quantifiziert. Siehe Bild A.6 für detaillierte Informationen.

5.2 System-Konfiguration

Das gaschromatographische System darf aus einem oder mehreren Gaschromatographen zusammengesetzt sein, mit der Möglichkeit zum isothermen oder temperaturprogrammierten Betrieb oder beidem, abhängig von der gewählten System-Konfiguration. Ein TCD und ein FID müssen verfügbar sein.

Ein Gasdurchflusskontrollsystem, Gasprobenahmeventile und Umschaltventile werden verwendet.

Ein Auswerteeinheit muss vorhanden sein.

Optional darf ein Verdampfersystem verwendet werden.