

DIN EN 15984



ICS 75.160.30

Einsprüche bis 2021-06-16
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15984:2017-10

Entwurf

**Mineralölindustrie und -produkte –
Bestimmung der Zusammensetzung von Heizgas für Raffinerien und
Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes –
Gaschromatographisches Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15984:2021**

Petroleum industry and products –
Determination of composition of refinery heating gas and calculation of carbon content and
calorific value –
Gas chromatography method;
German and English version prEN 15984:2021

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 et anglaise prEN 15984:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-04-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an stellungnahme@fam-hamburg.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, 22205 Hamburg, Postfach 60 05 49 oder Überseering 40, 22297 Hamburg.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 51 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15984:2021) 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 Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15984:2017-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) ein neuer informativer Anhang mit geschätzten Präzisionsdaten für ausgewählte Komponenten in Raffineriegas wurde aufgenommen;
- b) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

<i>Titel de:</i>	Mineralölindustrie und -produkte — Bestimmung der Zusammensetzung von Heizgas für Raffinerien und Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes — Gaschromatographisches Verfahren
<i>Titel en:</i>	Petroleum industry and products — Determination of composition of refinery heating gas and calculation of carbon content and calorific value — Gas chromatography method
<i>Titel fr:</i>	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

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Chemikalien und Hilfsmittel	6
5.1 Gase	6
5.2 Kalibrierprobe	6
6 Prüfgeräte	6
7 Gaschromatographische Analyse	6
7.1 Analysensysteme	6
7.2 System-Konfiguration	7
7.3 Säulen	7
8 Kalibrierung	7
8.1 Allgemeines	7
8.2 Absolute Responsefaktoren	8
8.3 Relative Responsefaktoren	8
9 Berechnung	9
9.1 Allgemeines	9
9.2 Berechnung der nicht normierten Stoffmengenanteile	9
9.3 Bewertung der normierten Zusammensetzung (Referenzkomponenten)	9
9.4 Berechnung des Kohlenstoffgehalts	9
9.5 Berechnung des unteren Heizwertes, massenbezogen	10
10 Angabe der Ergebnisse	11
11 Präzision	11
11.1 Allgemeines	11
11.2 Wiederholbarkeit	11
11.3 Vergleichbarkeit	12
12 Prüfbericht	12
Anhang A (normativ) Säulenkombination	13
Anhang B (normativ) Prüfung der Linearität des Detektors	19
Anhang C (informativ) Berechnung der Prüfdaten	21
Anhang D (normativ) Daten für die Berechnung	22
Anhang E (informativ) Schätzwerte für die Präzision für die Zusammensetzung von Raffineriegas	24
Literaturhinweise	25

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15984:2021) 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15984:2017 ersetzen.

Diese Überarbeitung enthält einen neuen informativen Anhang mit geschätzten Präzisionsdaten für ausgewählte Komponenten im Raffineriegas.

Dieses Dokument beruht auf einer DIN-Norm [5] mit dem gleichen Anwendungsbereich.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt eine gaschromatographische Analyse für die Bestimmung der Zusammensetzung von Brenngasen fest, wie sie in Raffinerieheizgasen verwendet werden. Die Ergebnisse werden zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes und des unteren Heizwertes verwendet.

Mit dieser gaschromatographischen Analyse werden insgesamt 23 Komponenten von Raffinerieheizgasen 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 dieses Dokuments wird zur Angabe des Volumenanteils (φ) einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

WICHTIG — Dieses Dokument beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz festzulegen und die Geltung behördlicher Einschränkungen zu prüfen.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Dieses Dokument legt ein Verfahren fest, das für die Bestimmung aller Komponenten in einem typischen Raffinerieheizgas verwendet wird; die Komponenten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

ANMERKUNG Der Bereich der Zusammensetzung, in dem die jeweiligen Komponenten analysiert werden können, ist abhängig von der tatsächlichen Probenzusammensetzung, da höhere Anteile einer bestimmten Komponente den Erfassungsbereich von anderen dicht beieinander eluierenden Komponente beeinflussen können. Die im Allgemeinen für alle Komponenten anwendbaren Bereiche sind:

- Kohlenwasserstoffe von 0,01 (mol/100 mol) bis zu 100 (mol/100 mol);
- nicht kondensierbare Gase von 0,02 (mol/100 mol) bis zu 100 (mol/100 mol);
- für Schwefelwasserstoff hat sich ein Bereich zwischen 0,1 (mol/100 mol) bis zu 10 (mol/100 mol) als anwendbar erwiesen.

Drei verschiedene Analysensysteme 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 11 beschriebene Präzision ergibt.

Tabelle 1 — Komponenten von Raffinerieheizgas

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	Propin (Methylacetylen)	C ₃ H ₄
14	Propadien	C ₃ H ₄
15	<i>iso</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>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 <i>iso</i> - und <i>n</i> -Pentan (C ₅₊)	

5 Chemikalien und Hilfsmittel

5.1 Gase

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

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

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

5.1.4 Druckluft, öl- und wasserfrei.

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

5.2 Kalibrierprobe

Ein zertifiziertes Referenzgasgemisch mit Konzentrationen, die die Bestimmung der notwendigen Responsefaktoren (siehe 8.1) und Retentionszeiten erlauben, ist erforderlich.

6 Prüfgeräte

6.1 Übliche Labor- und Glasgeräte.

6.2 Gaschromatographisches Gerät, das aus mindestens drei Trennsystemen besteht, die in der Lage sind, simultan in einem Gaschromatographen zu arbeiten, mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD, en: thermal conductivity detector) und einem Flammenionisationsdetektor (FID, en: flame ionization detector), die verfügbar sein sollten, und das den Anforderungen nach Abschnitt 7 entspricht.

7 Gaschromatographische Analyse

7.1 Analysensysteme

Das in Anhang A empfohlene gaschromatographische System besteht aus folgenden drei Teilen:

1) Analysensystem 1

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

ANMERKUNG HayeSep[®] und Molsieve[®] sind Beispiele für derartige handelsübliche Säulen¹.

Wasserstoff wird mit einem TCD mit Stickstoff (5.1.3) als Trägergas bestimmt (siehe Bild A.4).

2) Analysensystem 2

Das zweite Analysensystem trennt die nicht kondensierbaren Gase sowie Kohlenstoffdioxid, Kohlenwasserstoffe mit zwei Kohlenstoffatomen und Schwefelwasserstoff unter Verwendung von

1 HayeSep[®] und Molsieve[®] sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch CEN.

Helium (5.1.2) als Trägergas und mit einem TCD als Detektor. Nach einer Vortrennung auf einer 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 Molekularsieb 13X-Säule, wird diese Säule isoliert. Kohlenstoffdioxid, C_2 -Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff werden von der Säule mit einer porösen Polymerpackung (Säule 4) eluiert und detektiert. Die C_2 -Kohlenwasserstoffe aus dieser Fraktion werden nicht für die Quantifizierung verwendet. Danach wird die Molekularsieb 13X-Säule (Säule 6) eluiert und die Komponenten werden mit dem TCD bestimmt. Methan wird mit dem Analysensystem 3 quantifiziert.

3) Analysensystem 3

Das dritte Analysensystem trennt und quantifiziert alle Kohlenwasserstoffe mittels FID und Wasserstoff (5.1.1) oder Helium (5.1.2) als Trägergas. Es werden zwei in Reihe geschaltete Säulen verwendet. Von der Methylsilicon-Säule (Säule 1) werden die Komponenten oberhalb einer bestimmten Trenngrenze, z. B. bei *n*-Pentan, zurückgespült und als Summenparameter bestimmt. Die Kohlenwasserstoffe von der Aluminiumoxid-Säule (Säule 2) werden anschließend getrennt und quantifiziert. Siehe Bild A.6 für detaillierte Informationen.

7.2 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.

Mittel zur Quantifizierung müssen vorhanden sein.

Optional darf ein Verdampfersystem verwendet werden.

7.3 Säulen

Eine Kombination aus gepackten und Kapillarsäulen ist möglich.

Es muss sichergestellt sein, dass eine quantitative Trennung aller Komponenten, die zu bestimmen sind (siehe Tabelle 1), möglich ist und die Gesamtsumme der C_{5+} quantitativ erfasst wird. Eine angemessene Trennung zwischen den Komponenten durch alle drei Trennungssysteme ist erforderlich.

Falls Cyclopropan bestimmt werden kann, muss es zu Propen addiert werden.

Ein Beispiel für eine typische Konfiguration ist im Anhang A aufgeführt.

8 Kalibrierung

8.1 Allgemeines

Abhängig vom Herstellungsverfahren für das Referenzgasgemisch kann es erforderlich sein, die Konzentrationseinheiten der Komponenten im Kalibriergas in % (mol/mol) umzurechnen.

Die Linearität der Detektoren ist nach Anhang B zu prüfen.

Ist eine Kalibrierung erforderlich, z. B. täglich oder für eine Analysenreihe, muss ein Referenzgasgemisch analysiert werden. Für jedes Analysensystem (siehe 7.1) muss mindestens eine Komponente, die Referenzkomponente, kalibriert werden. Zum Beispiel für Analysensystem 1: Wasserstoff, für Analysensystem 2: Stickstoff und für Analysensystem 3: Propan. Mit diesen drei Komponenten wird eine externe Kalibrierung durchgeführt. Der absolute Responsefaktor wird berechnet.

Für alle anderen Komponenten müssen relative Responsefaktoren verwendet werden (siehe 8.3).

Der relative Responsefaktor der Referenzkomponente wird auf 1,0 gesetzt.

Alternativ können für alle zu analysierenden Komponenten in einem Referenzgasgemisch die absoluten Responsefaktoren bestimmt werden. Eine Überprüfung dieser Kalibrierung kann mit einem Gasgemisch mit weniger Komponenten durchgeführt werden.

8.2 Absolute Responsefaktoren

Die Bestimmung der absoluten Responsefaktoren ist möglich, wenn bei konstanten Analysenbedingungen eine reproduzierbare Aufgabe möglich ist. Das Verhältnis zwischen Konzentration und Peakfläche wird bestimmt und der absolute Responsefaktor wie folgt berechnet:

$$RF_i = \frac{x_i}{A_i} \quad (1)$$

Dabei ist

RF_i der absolute Responsefaktor der Komponente i ;

x_i die Konzentration der Komponente i in (mol/100 mol) im Kalibriergas;

A_i die Peakfläche der Komponente i im Kalibriergas.

8.3 Relative Responsefaktoren

Zur Quantifizierung können auch die relativen Responsefaktoren verwendet werden. Dazu wird in einem Analysensystem eine Komponente als Bezug verwendet (Referenzkomponente).

Der relative Responsefaktor wird wie folgt 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 Referenzkomponente St .

9 Berechnung

9.1 Allgemeines

Für die Berechnung von Parametern für Gasgemische, wie in dieser Norm beschrieben, wird die molare Zusammensetzung des Gasgemisches benötigt.

Ein genaueres Ergebnis kann erzielt werden, wenn die C5-Olefine einzeln analysiert und nicht mit den schwerer siedenden Komponenten zusammengezählt werden.

9.2 Berechnung der nicht normierten Stoffmengenanteile

Die Konzentrationen der Komponenten, $x_{i,Probe}$, in Tabelle 1 werden als Stoffmengenanteile berechnet. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (3):

$$x_{i,Probe} = A_{i,Probe} \times RRF_{i,St} \times RF_{StK} \quad (3)$$

Dabei ist

$A_{i,Probe}$ die Peakfläche der Komponente i in der Probe;

$RRF_{i,St}$ der relative Responsefaktor der Komponente i relativ zur Referenzkomponente St ;

RF_{StK} der absolute Responsefaktor der Referenzkomponente St im Referenzgasgemisch K .

ANMERKUNG Kommen nur absolute Responsefaktoren zur Anwendung, sind Referenzkomponente St und Komponente i identisch. Damit wird in der Gleichung (3) $RRF = 1$ und jeder RF stellt die individuelle Komponente i dar.

9.3 Bewertung der normierten Zusammensetzung (Referenzkomponenten)

Die Ergebnisse dürfen normiert werden, wenn die Summe aller Stoffmengenanteile der Komponenten nicht kleiner als 0,98 oder größer als 1,02 ist. Falls nicht, sollten die Analysen wiederholt werden. Führt die Wiederholung der Analyse zu keiner Verbesserung des Ergebnisses, müssen die Kalibrierung und die Geräte überprüft werden.

Die Normierung wird wie folgt durchgeführt:

$$x_i^* = \frac{x_{i,Probe}}{\sum_{i=1}^k x_{i,Probe}} \cdot 100 \quad (4)$$

Dabei ist

x_i^* die korrigierte Konzentration der Komponente i in der Probe in mol/100 mol;

$x_{i,Probe}$ die nicht korrigierte Konzentration der Komponente i in der Probe;

$\sum_{i=1}^k x_{i,Probe}$ die Summe der nicht normierten Stoffmengenanteile der Probe;

k die Anzahl der Komponenten.

9.4 Berechnung des Kohlenstoffgehalts

Die bestimmten und normierten Konzentrationen jeder Komponente, nach Gleichung (3) und Gleichung (4) berechnet, sind unabhängig von Druck und Temperatur. Durch Multiplikation der Konzentration jeder

Komponente mit ihrer entsprechenden molaren Masse und anschließende Normierung der Ergebnisse werden die Stoffmengenanteile (mol/100 mol) wie folgt in (g/100 g) Gas, $w_{x_i^*}$ umgewandelt:

$$w_{x_i^*} = \frac{x_i^* \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k (x_i^* \cdot M_i)} \cdot 100 \quad (5)$$

Dabei ist

- x_i^* die korrigierte Konzentration der Komponente i in der Probe in (mol/100 mol);
- M_i die molare Masse der Komponente i in g/mol;
- $\sum_{i=1}^k (x_i^* \cdot M_i)$ die Summe der normierten Stoffmengenanteile der Probe multipliziert mit der molaren Masse;
- k die Anzahl der Komponenten.

Der Kohlenstoffgehalt der einzelnen Komponenten, w_{C_i} , der verwendet werden darf, ist in Tabelle C.1 angeführt.

Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (6):

$$w_{C_i} = \frac{n_{C_i} \cdot M_C}{M_i} \quad (6)$$

Dabei ist

- n_{C_i} die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Komponente i ;
- M_C die molare Masse des Kohlenstoffs in g/mol;
- M_i die molare Masse der Komponente i in g/mol.

Die Multiplikation der Konzentration w_i in (g/100 g Gas) mit der Stoffmengenkonzentration von Kohlenstoff w_{C_i} der Komponente i ergibt in Summe den Kohlenstoffgehalt des Gemischs (g C/100 g Gas), C_C .

$$C_i = \sum_{i=1}^k w_{x_i^*} \cdot w_{C_i} \quad (7)$$

9.5 Berechnung des unteren Heizwertes, massenbezogen

Die in 9.2 ermittelte Konzentration der Komponenten ist unabhängig von Druck und Temperatur. Die Multiplikation mit der molaren Masse in g/mol ergibt die Menge der Komponente in Gramm; wenn die Summe der einzelnen Mengen auf 100 g normiert, werden die Mengen der Komponenten als g/100 g Gas angegeben.

Hinsichtlich der Umrechnung der normierten Stoffmengenanteile (9.3) in (g/100 g) Gas siehe 9.4.

Die unteren Heizwerte für die einzelnen Komponenten sind Tabelle D.1 zu entnehmen. Die Umrechnung in kJ/g erfolgt nach Gleichung (8).

$$H_{u_{c_i}} = \frac{H_{u_i}}{M_i} \quad (8)$$

Dabei ist

$H_{u_{c_i}}$ der untere Heizwert der Komponente i in kJ/g;

H_{u_i} der untere Heizwert der Komponente i in kJ/mol;

M_i die molare Masse der Komponente i in g/mol.

Die Multiplikation der Konzentration $w_{x_i^*}$ in (g/100 g Gas) mit dem unteren Heizwert H_u jeder Komponente i in kJ/g ergibt in Summe den unteren Heizwert des gesamten Gemischs in (kJ/100 g Gas).

$$H_u = \sum_{i=1}^k w_{x_i^*} \cdot H_{u_{c_i}} \quad (9)$$

10 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an Kohlenstoff wird in (g/100 g) Gas auf 0,01 angegeben.

Der Heizwert wird in (kJ/100 g) Gas auf 0,01 angegeben.

Die Analyse der Zusammensetzung des Raffinerieheizgases wird in (mol/100 mol) auf 0,01 angegeben.

11 Präzision

11.1 Allgemeines

Die in 11.2 und 11.3 angegebene Präzision wurde durch statistische Untersuchungen von Ringversuchsergebnissen ermittelt. Die Präzision wird für den Kohlenstoffgehalt und den unteren Heizwert nach EN ISO 4259:2006 [1] berechnet.

Anhang E enthält Schätzwerte für die Präzision für die Komponenten von Brenngas; diese dienen jedoch nur der Information und entsprechen nicht allen Anforderungen von EN ISO 4259-1 [2].

11.2 Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, welche unter Anwendung dieses Verfahrens an als identisch angesehenem Prüfmateriail in demselben Labor durch denselben Bearbeiter unter Verwendung derselben Ausrüstung innerhalb kurzer Zeitintervalle bei üblicher und korrekter Durchführung des Verfahrens erhalten werden, für die erwartet wird, dass sie aufgrund zufälliger Schwankungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % überschritten wird, ist wie folgt:

für den unteren Heizwert:

$$r = 17,51 \text{ (kJ/100 g)} \quad (10)$$

für den Kohlenstoffgehalt:

$$r = 0,33 \text{ (g/100 g)} \quad (11)$$

11.3 Vergleichbarkeit

Die Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, welche unter Anwendung dieses Verfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial in unterschiedlichen Laboratorien erhalten werden (unterschiedliche Laboratorien bedeuten dabei unterschiedliche Bearbeiter, unterschiedliche Ausrüstung, unterschiedliche geographische Lage sowie unterschiedliche Überwachungssteuerung), für die erwartet wird, dass sie aufgrund zufälliger Schwankungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % überschritten wird, ist wie folgt:

für den unteren Heizwert:

$$R = 119,90 \text{ (kJ/100 g)} \quad (12)$$

für den Kohlenstoffgehalt:

$$R = 2,16 \text{ (g/100 g)} \quad (13)$$

12 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Informationen enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. EN 15984;
- b) die Art und die genaue Kennzeichnung des (der) geprüften Produktes (Probe);
- c) das Prüfergebn (siehe Abschnitt 9);
- d) jede Abweichung, vereinbart oder nicht, von dem festgelegten Verfahren;
- e) das Prüfdatum.

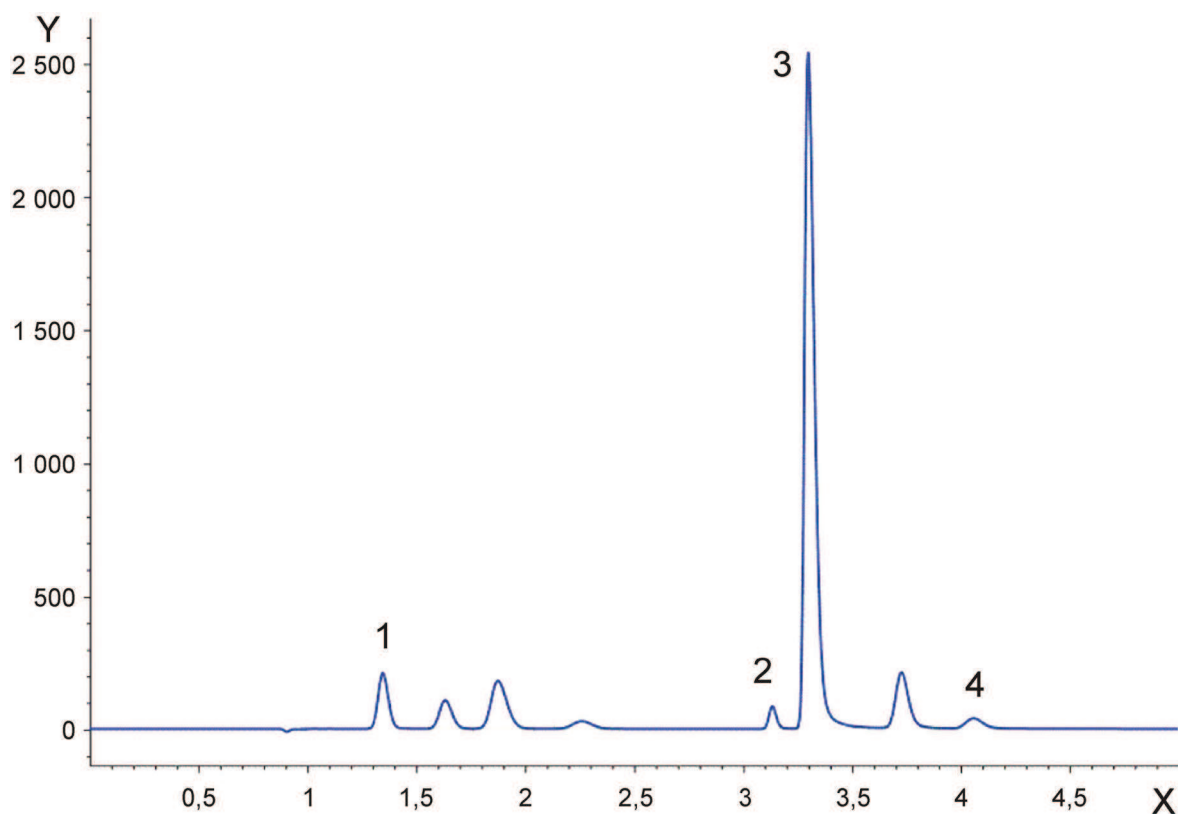
Anhang A (normativ)

Säulenkombination

Die folgende Kombination der Säulen darf verwendet werden:

- Säule 1 Vorsäule für Kohlenwasserstoffe bis zu C6. Nominal 3 m × 320 µm Methylsilicon;
- Säule 2 Trennsäule für Kohlenwasserstoffe. Nominal 25 m × 320 µm Aluminiumoxid-PLOT-Säule;
- Säule 3 Nominal 0,25 m Säule mit einer porösen Polymerpackung (z. B. HayeSep Q);
- Säule 4 Nominal 1 m Säule mit einer porösen Polymerpackung (z. B. HayeSep N);
- Säule 5 Nominal 2 m Säule mit einer porösen Polymerpackung (z. B. HayeSep Q) + Molekularsieb 5A. Die zwei Säulen werden in Reihe geschaltet; zuerst die Säule mit der porösen Polymerpackung, dann die Säule mit dem Molekularsieb;
- Säule 6 Nominal 2 m Molekularsieb 13X.

Ein Beispiel für ein daraus resultierendes TCD-Chromatogramm ist in Bild A.1 dargestellt.



Legende

1	Kohlenstoffdioxid	4	Kohlenstoffmonoxid
2	Sauerstoff	X	Zeit (min)
3	Stickstoff	Y	Signal (μV)

Bild A.1 — Beispiel eines TCD-Chromatogramms eines Referenzgases