

DIN EN ISO 6974-5

ICS 75.060

Einsprüche bis 2012-09-23
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 6974-5:2002-06

Entwurf**Erdgas –****Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie –****Teil 5: Isothermes Verfahren für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffe (ISO/DIS 6974-5:2012);
Deutsche Fassung prEN ISO 6974-5:2012**

Natural gas –

Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography –

Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, and C₁ to C₅ hydrocarbons and C₆₊ (ISO/DIS 6974-5:2012);

German version prEN ISO 6974-5:2012

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2012-07-23 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nmp@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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 35 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6974-5:2012) enthält die deutsche Übersetzung des internationalen Norm-Entwurfs ISO/DIS 6974-5:2012, der vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, ausgearbeitet wurde.

Das zuständige nationale Gremium ist der NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN.

DIN EN ISO 6974, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie* besteht aus:

- *Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung*
- *Teil 2: Unsicherheitsberechnungen*
- *Teil 3: Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis zu C₈ mit zwei gepackten Säulen*
- *Teil 4: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen*
- *Teil 5: Isothermes Verfahren für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffe*
- *Teil 6: Bestimmung des Wasserstoffs, Heliums, Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffdioxids und der Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₈ mit drei Kapillarsäulen*
- *Teil 7: Erweiterte Analyse — Gaschromatographisches Verfahren (Überarbeitung von ISO 6975) (in Vorbereitung)*
- *Teil 8: Mikrogaschromatographisches Verfahren (in Vorbereitung)*

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6974-1	siehe	DIN EN ISO 6974-1
ISO 6974-2	siehe	DIN EN ISO 6974-2
ISO 6976	siehe	DIN EN ISO 6976
ISO 10723	siehe	DIN EN ISO 10723

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 6974-5:2002-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Messbereiche der Komponenten geändert;
- b) Verweisungen auf die überarbeiteten Normen DIN EN ISO 6974-1 und DIN EN ISO 6974-2 aktualisiert;
- c) Anwendungsbeispiel aufgenommen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6974-1, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung*

DIN EN ISO 6974-2, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 2: Unsicherheitsberechnungen*

DIN EN ISO 6976, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung*

DIN EN ISO 10723, *Erdgas — Bewertung der Leistungsfähigkeit von On-line-Analysensystemen*

— Leerseite —

**Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen
Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 5: Isothermes Verfahren für
Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C1- bis C5- und C6+- Kohlenwasserstoffe
(ISO/DIS 6974-5:2012)**

*Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 5:
Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C1 to C5 hydrocarbons and C6+ (ISO/DIS 6974-5:2012)*

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.4e - RC2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	7
3 Kurzbeschreibung	7
4 Materialien	8
5 Geräte.....	8
6 Konfigurationsschema	9
7 Durchführung	11
7.1 Kontrolle des Chromatographen.....	11
7.1.1 Konditionieren der Säule	11
7.2 Betrieb des Chromatographen	11
7.2.1 Analysenverfahren.....	11
7.2.2 Einbringen der Probe	13
7.2.3 Analyse	13
7.2.4 Peakauflösung	14
7.2.5 Kalibrierung.....	15
8 Auswertung	15
8.1 Präzision und Genauigkeit.....	15
8.2 Prüfbericht.....	15
Anhang A (informativ) Anwendungsbeispiel.....	16
A.1 Allgemeine Betrachtungen	16
A.2 Kalibrierung.....	16
A.3 Berechnung von Molfraktionen.....	16
A.3.1 Verfahren mit Mittelwertnormalisierung (siehe ISO 6974-1, 6.9.2)	16
A.3.2 Verfahren mit Normalisierung je Durchlauf (siehe ISO 6974-1, 6.9.3)	17
A.4 Berechnung von Unsicherheiten der Molfraktionen	17
A.4.1 Verfahren mit Mittelwertnormalisierung (siehe ISO 6974-2, 5.3.2)	17
A.4.2 Verfahren mit Normalisierung je Durchlauf (siehe ISO 6974-2, 5.3.3)	17
A.5 Vergleich der Vorgehensweisen bei Mittelwertnormalisierung und Normalisierung je Durchlauf	18
A.6 Angabe der Ergebnisse.....	18
A.7 Excel-Tabellenkalkulation	18
Anhang B (informativ) Verfahren zum Einstellen der Ventilsteuerung und des Durchflussbegrenzers	29
Literaturhinweise	31

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6974-5:2012) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ erarbeitet.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 6974-5:2001 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 6974-5:2012 wurde vom CEN als prEN ISO 6974-5:2012 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ISO 6974 besteht aus folgenden Teilen unter dem allgemeinen Titel *Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography*:

- *Part 1: General guidelines and calculation of composition*
- *Part 2: Uncertainty calculations*
- *Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two capillary columns and one packed column*
- *Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns*
- *Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C₁ to C₅ hydrocarbons and C₆₊*
- *Part 6: Determination of helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₁₀ hydrocarbons using capillary columns*

Einleitung

Dieser Teil von ISO 6974 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Erdgas, das häufig für Anwendungen bei On-line-Prozessen, aber auch für Laboranwendungen zum Einsatz kommt. Die gewonnenen Daten über die Zusammensetzung dienen zur Berechnung des Brennwertes, der Dichte und des Wobbe-Index.

Es wird davon ausgegangen, dass das Erdgas an der Quelle keinen Sauerstoff enthält und möglicherweise vorhandener Sauerstoff eine Folge von Verunreinigung während der Probenahme ist.

Die hauptsächliche Anwendung dieses chromatographischen Verfahrens dient der Berechnung des Brennwertes (CV) nach ISO 6976. Das Verfahren beruht auf einer Säulenschalttechnik, bei der mehrere Säulen, ausgewählt nach deren Trennfähigkeit für bestimmte Gruppen von Komponenten mit automatischer Steuerung geschaltet werden.

Es ist nur eine Injektion notwendig, und die erste Phase des Verfahrens bedingt beschleunigte Rückspülung von C_6 -Komponenten (die als ein rekombinierter „Pseudo-Bestandteil“ und nicht durch Summation der Messungen der einzelnen Komponenten gemessen werden). Leichtere Bestandteile (Stickstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid und Ethan) werden in der betreffenden Trennsäule zurückgehalten, während die schweren C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe eluiert werden. Die leichteren Bestandteile werden dann durch Umleitung von Trägergas an die entsprechende Trennsäule abgetrennt.

Zur Messung der oben aufgeführten Komponenten kommt ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zum Einsatz.

Wird das Verfahren das erste Mal angewendet, wird die Wiederholbarkeit der Messung durch wiederholte Analyse einer Flasche mit Prüfgas, im Allgemeinen ein typisches Erdgas, ermittelt. Für jede Komponente wird eine (Qualitäts)Regelkarte erstellt, die den Mittelwert angibt und die Grenzen aufzeigt, die zwei und drei Standardabweichungen repräsentieren. Anschließend wird dieses Prüfgas nach jeder Kalibrierung des Analysators analysiert, und die Ergebnisse werden mit den Daten in den Regelkarten verglichen. Die Leistungsfähigkeit des Analysators wird mit Hilfe dieses Verfahrens beurteilt.

Jegliche Veränderung des Verfahrensaufbaus kann zu Unterschieden bei der Reaktion von Komponenten und demzufolge (wo angewendet) zu berechneten Unsicherheiten führen. Unter diesen Umständen ist die Anpassung von Daten an vorhandene Regelkarten keine geeignete Verfahrensweise.

Dieser Teil von ISO 6974 bietet eines der Verfahren, die für die Bestimmung der Zusammensetzung von Erdgas in Verbindung mit den Teilen 1 und 2 von ISO 6974 angewendet werden können.

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil 5 dieser Internationalen Norm beschreibt ein gaschromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und der individuellen C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe und einer C₆+ -Verbundmessung, die alle Kohlenwasserstoffe mit sechs und mehr Kohlenwasserstoffatomen in Erdgasproben repräsentiert. Es ist anwendbar zur Analyse von Gasen, deren Bestandteile in den in Tabelle 1 angegebenen Arbeitsbereichen liegen, angegeben als Molfraktion (%) oder Mol/100 Mol.

Tabelle 1 — Messbereiche der Komponenten

Komponente	—	Molfraktion %	
		Mindestens	Höchstens
Stickstoff	N ₂	0,1	22
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,05	15
Methan	CH ₄	34	100
Ethan	C ₂ H ₆	0,1	23
Propan	C ₃ H ₈	0,05	10
<i>iso</i> -Butan (2-Methylpropan)	<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
<i>n</i> -Butan	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
<i>neo</i> -Pentan (2,2-Dimethylpropan)	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
<i>iso</i> -Pentan (2-Methylbutan)	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
Hexane+	C ₆ +	0,005	0,35

Bild 1 ist ein Flussdiagramm, dem die am Analysenverfahren beteiligten Schritte zu entnehmen sind. Es beruht auf ausführlicheren Fließdiagrammen in den Teilen 1 und 2 dieser Norm, das vereinfacht wurde, um das im vorliegenden Teil beschriebene Verfahren darzustellen. Bei jedem Schritt sind Verweisungen auf den betreffenden Abschnitt in diesem Teil und, gegebenenfalls, auf die betreffenden Abschnitte in den Teilen 1 und 2 angegeben.

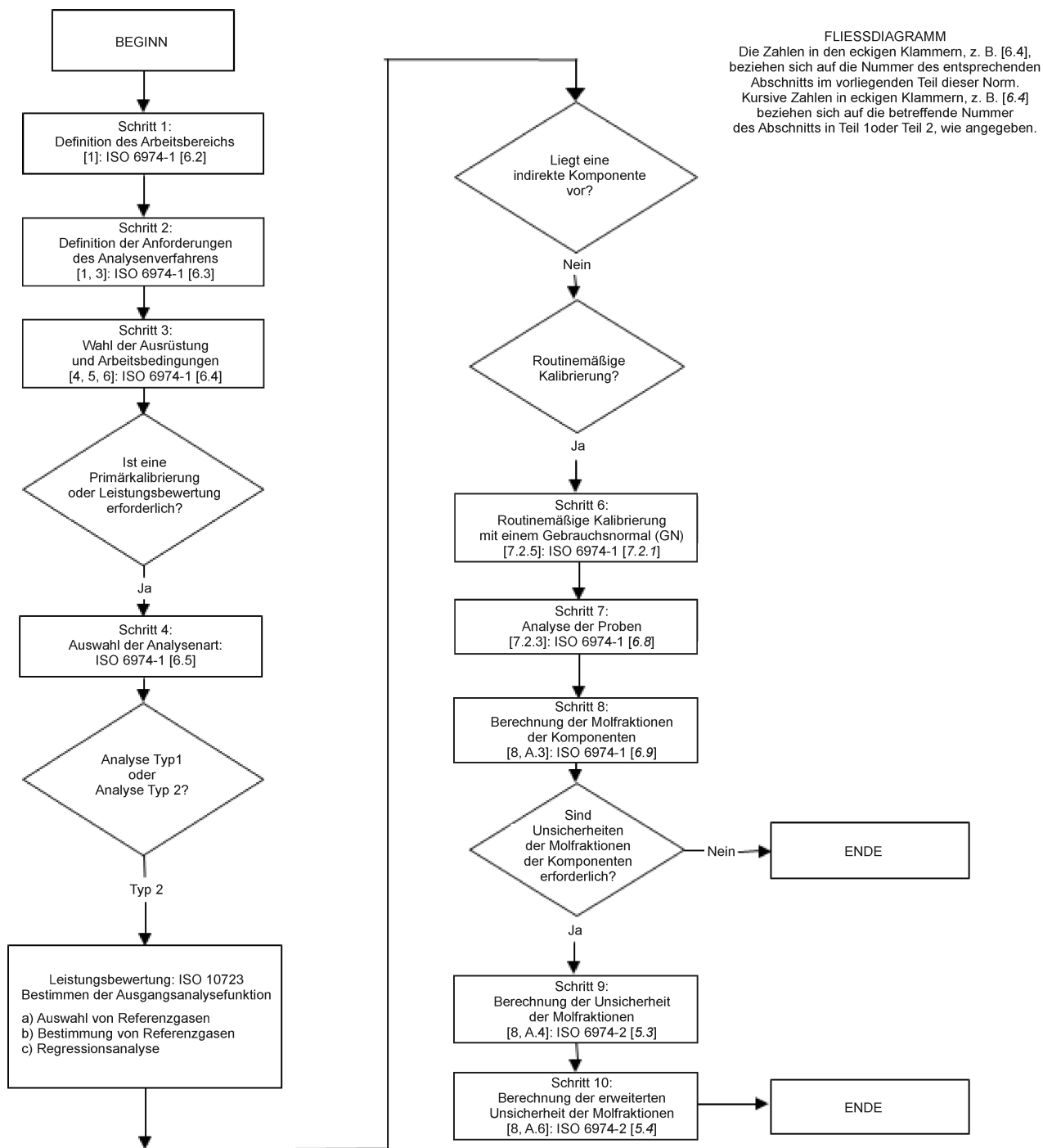


Bild 1 — Betriebliches Fließdiagramm

ANMERKUNG 1 Die Messbereiche in Tabelle 1 sind die, für die sich das Verfahren als ausreichend erwiesen hat, und sind als Richtwerte angegeben. Jedoch ist das kein Grund, warum keine größeren Bereiche angewendet werden sollten, vorausgesetzt, dass die erfolgreiche Messung derartiger größer Bereiche nachgewiesen wurde.

ANMERKUNG 2 Höhere Kohlenwasserstoffe als n-Pentan werden als „Pseudokomponente“ C6+ angegeben, die als ein Composite-Peak (Kombinationsspitze) gemessen und als solche kalibriert wird. Die Eigenschaften von C6+ werden aus einer erweiterten Analyse der einzelnen C6- und höheren Kohlenwasserstoffe berechnet.

ANMERKUNG 3 Sauerstoff ist kein normaler Bestandteil von Erdgas und es ist auch nicht zu erwarten, dass er in einer Gasprobe für ein On-line-Gerät enthalten ist. Falls Sauerstoff als Folge der Kontamination mit Luft vorhanden ist, wird er zusammen mit dem Stickstoff bestimmt. Der erhaltene Messwert (Stickstoff + Sauerstoff) wird aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen den Detektorresponsen für Sauerstoff und Stickstoff geringfügig fehlerhaft sein.

ANMERKUNG 4 Es wird davon ausgegangen, dass der Heliumgehalt vernachlässigbar gering und unveränderlich ist und deshalb nicht analysiert zu werden braucht.

ANMERKUNG 5 Argon — ähnlich wie Helium.

ANMERKUNG 6 Die Gasprobe darf kein Kohlenwasserstoffkondensat und/oder Wasser enthalten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

ISO 6974-1, *Natural Gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition*

ISO 6974-2, *Natural Gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations*

ISO 6976, *Natural Gas — Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from compositions*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 10723, *Natural Gas — Performance evaluation for analytical systems*

3 Kurzbeschreibung

Das chromatographische Verfahren wendet eine Anordnung mit Umschaltung zwischen Säulen und einer Rückspüleinrichtung an, die so wie in Bild 2 dargestellt eingerichtet ist. Die Probe wird in eine Siedepunktsäule injiziert, die in kurze und lange Abschnitte eingeteilt ist (Säulen 1 und 2). Der lange Abschnitt (Säule 2) bietet die Trennung von C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffen, während C₆- und schwerere Kohlenwasserstoffe im kurzen Abschnitt (Säule 1) zurückgehalten werden, aus dem sie rückgespült und mit dem Detektor als Einzelpeak nachgewiesen werden. Über zwei Sechs-Wege-Ventile können die Probeninjektion und die Rückspülungen bewerkstelligt werden oder sie lassen sich gemeinsam mit einem einzigen Zehn-Wege-Ventil zustande bringen.

Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan und Ethan durchströmen schnell und ungelöst die Siedepunktsäule auf eine Säulenpackung mit porösen Polymerkügelchen (Säule 3), die für deren Trennung geeignet ist. Entweder ist diese Säule über ein Sechs-Wege-Ventil verbunden oder sie wird während der Bestimmung der C₃- bis C₅-Komponenten umgangen.

Folgende Trennungen laufen in den Säulen ab:

- Säule 1 Hält die C₆+Komponenten bis zur Rückspülung als ein Composite-Peak zurück.
- Säule 2 Trennt Propan, *iso*-Butan, *n*-Butan, neo-Pentan, *iso*-Pentan und *n*-Pentan, (die eluiert werden, nachdem die C₆+Komponenten die Säule 1 verlassen haben).
- Säule 3 Hält zurück und trennt Stickstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid und Ethan, nachdem Pentan die Säule 2 verlassen hat.