

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 usés par la raffinerie –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Gesamtumfang 14 Seiten

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 | 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>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 Analysensystem 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.