
Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse —

Partie 4:

Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography —

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



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-4:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

© ISO 2000

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2003

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Principe	2
4 Matériels	2
5 Appareillage	3
6 Mode opératoire	4
7 Expression des résultats	8
8 Rapport d'essai	8
Annexe A (informative) Procédure de réglage des temps de commutation des vannes et des restrictions	9
Annexe B (informative) Réglage final des temps de commutation des vannes	10
Annexe C (informative) Valeurs types de fidélité	11
Bibliographie	12

ISO 6974-4:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente partie de l'ISO 6974 peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 6974-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Cette partie ainsi que les cinq autres parties de l'ISO 6974 annulent et remplacent l'ISO 6974 :1984 qui ne spécifiait qu'une seule méthode.

ISO 6974-4:2000

L'ISO 6974 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse*:

- *Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure*
- *Partie 2: Caractéristiques du système de mesure et statistiques pour le traitement des données*
- *Partie 3: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures jusqu'à C₈ à l'aide de deux colonnes remplies*
- *Partie 4: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes*
- *Partie 5: Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour l'application de processus en laboratoire et en continu employant trois colonnes*
- *Partie 6: Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₈ en utilisant trois colonnes capillaires*

Les annexes A à C de la présente partie de l'ISO 6974 sont données uniquement à titre d'information.

Introduction

La présente partie de l'ISO 6974 spécifie une méthode précise et exacte pour la détermination de la composition du gaz naturel. Les données obtenues sur la composition sont utilisées pour calculer le pouvoir calorifique, la densité relative et l'indice de Wobbe. Cette méthode nécessite l'utilisation de deux colonnes placées en série dans un chromatographe en phase gazeuse à un seul four.

La combinaison de deux colonnes permet le rétrobalayage. Tous les constituants y compris le pic rétrobalayé sont détectés par un détecteur à conductibilité thermique (TCD).

Cette méthode est dérivée de l'ISO 6568, *Gaz naturel — Analyse simple par chromatographie en phase gazeuse*.

La présente partie de l'ISO 6974 fournit l'une des méthodes pouvant être utilisée pour déterminer la composition du gaz naturel conformément aux Parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 6974-4:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-4:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse —

Partie 4:

Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊ pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6974 décrit une méthode par chromatographie en phase gazeuse pour la détermination quantitative de constituants du gaz naturel, à l'aide d'un système à deux colonnes. Cette méthode est applicable aux déterminations réalisées dans des processus en continu ou en laboratoire. Elle est applicable à l'analyse de gaz contenant des constituants dans les limites des gammes de fractions molaires indiquées au Tableau 1. Ces gammes ne représentent pas les limites de détection, mais les limites à l'intérieur desquelles s'applique la fidélité spécifiée de la méthode. Même si la présence d'un ou de plusieurs constituants d'un échantillon est susceptible de ne pas être détectée, la méthode peut tout de même être applicable.

La présente partie de l'ISO 6974 n'est applicable que conjointement avec les Parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

Tableau 1 — Gammes d'application

Constituant	Gamme de fraction molaire
	%
Azote	0,001 à 15,0
Dioxyde de carbone	0,001 à 10
Méthane	75 à 100
Éthane	0,001 à 10,0
Propane	0,001 à 3,0
<i>iso</i> -Butane (2-méthylpropane)	0,001 à 1,0
<i>n</i> -Butane	0,001 à 1,0
<i>néo</i> -Pentane (2,2-diméthylpropane)	0,001 à 0,5
<i>iso</i> -Pentane (2-méthylbutane)	0,001 à 0,5
<i>n</i> -Pentane	0,001 à 0,5
Hexanes + somme de tous les hydrocarbures C ₆ et supérieurs	0,001 à 0,2

NOTE 1 L'oxygène n'est pas un constituant normal du gaz naturel et on ne s'attendrait pas à le trouver dans le gaz échantillonné pour un instrument en ligne. Si de l'oxygène est présent suite à une contamination par l'air, il sera mesuré avec l'azote. La valeur résultante (azote + oxygène) sera légèrement erronée en raison de la faible différence de réponses

du détecteur pour ces deux constituants. Néanmoins, le résultat pour le mélange gaz naturel/air sera raisonnablement exact car aucun de ces deux constituants ne contribue au pouvoir calorifique.

NOTE 2 La teneur en hélium et la teneur en argon sont considérées comme négligeables et invariables si bien que l'hélium et l'argon n'ont pas besoin d'être déterminés.

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 6974. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente partie de l'ISO 6974 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 6142, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode gravimétrique.*

ISO 6143, *Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison.*

ISO 6974-1:2000, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse sur mesure.*

ISO 6974-2¹⁾, *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Caractéristiques du système de mesurage et statistiques pour le traitement des données.*

ISO 7504:1984, *Analyse des gaz — Vocabulaire.*

[ISO 6974-4:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b6aab95e-df37-4b20-ad1f-039a0d872b68/iso-6974-4-2000>

3 Principe

La détermination de l'azote, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes s'effectue par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de deux colonnes (une petite et une grande) de DC-200 sur Chromosorb PAW dans une configuration de rétrobalayage. La petite colonne retient les hydrocarbures plus lourds que le pentane normal; ceux-ci sont élués après rétrobalayage comme un seul pic composite C₆₊. La grande colonne est utilisée pour déterminer l'azote, le dioxyde de carbone, le méthane jusqu'au pentane normal. La détection est réalisée par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). L'oxygène, l'argon, l'hydrogène et l'hélium ne sont pas mesurés par cette méthode.

4 Matériels

4.1 Gaz vecteur hélium, pur à plus de 99,99 %.

4.2 Mélanges gazeux de référence de travail (WRM), dont la composition doit être choisie de manière à être proche de celle de l'échantillon attendu.

Préparer une bouteille d'un mélange gazeux de référence de travail, par une méthode gravimétrique, conformément à l'ISO 6142, et/ou certifié et validé selon l'ISO 6143. Le mélange gazeux de référence de travail doit contenir au moins de l'azote, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'éthane, du propane, du *n*-butane, de l'*iso*-butane et éventuellement du *néo*-pentane, de l'*iso*-pentane et du *n*-pentane.

1) À publier.

5 Appareillage

5.1 Système de chromatographie en phase gazeuse de laboratoire, se composant des éléments suivants.

5.1.1 Chromatographe en phase gazeuse, capable de fonctionner de manière isotherme et équipé des éléments suivants:

- a) **four de colonne**, capable de maintenir la température de la colonne à $\pm 0,1$ °C dans une gamme de température de 70 °C à 150 °C;
- b) **four de vannes**, capable d'être maintenu dans la gamme de température de 70 °C à 150 °C ou bien ayant la possibilité de mettre en place les vannes dans le four de colonne;
- c) **régulateurs de débit**, capables de réguler le débit du gaz vecteur.

5.1.2 Système d'injection, se composant d'une vanne V1 d'injection d'échantillon à dix voies et utilisé aussi pour le rétrobalayage des constituants C_{6+} (deux vannes à six voies peuvent être utilisées pour cette application).

5.1.3 Colonnes métalliques remplies avec 28 % de DC-200 sur Chromosorb PAW, répondant aux exigences de performances indiquées en 6.2 et se composant des matériaux de remplissage suivants avec les dimensions suivantes, données comme exemples, pour une utilisation avec des vannes d'injection et un TCD conventionnels et déjà disponibles.

Les colonnes doivent répondre aux exigences suivantes:

a) tube métallique:

- colonne 1: longueur de 0,45 m, diamètre intérieur de 4,75 mm [diamètre extérieur de 1/4 in (6,35 mm)];
- colonne 2: longueur de 9 m, diamètre intérieur de 4,75 mm [diamètre extérieur de 1/4 in (6,35 mm)];

b) remplissage:

- phase stationnaire: 28 % de DC-200 (viscosité: $350 \cdot 10^{-6}$ m²/s);
- support: Chromosorb PAW (de 45 mesh ASTM à 60 mesh ASTM);

c) méthode de remplissage: toute méthode de remplissage adéquate, permettant un remplissage uniforme de la colonne et présentant des caractéristiques de performances conformément à 6.2; en cas d'achat séparé, comme partie d'un ensemble ou en cas de remplissage individuel, les performances des colonnes doivent être conformes à la spécification; en cas de remplissage individuel, on suppose que ceci sera réalisé selon une technique reconnue;

NOTE La méthode de remplissage suivante convient:

Fermer la sortie de la colonne avec un disque fritté ou un bouchon en laine de verre. Brancher, à l'entrée, un réservoir contenant un peu plus de remplissage que nécessaire pour remplir la colonne et appliquer une pression de 0,4 MPa d'azote à ce réservoir. Le flux du remplissage dans la colonne est assisté par vibration. Lorsque la colonne est remplie, faire baisser lentement la pression avant de débrancher le réservoir.

- d) conditionnement: avec des colonnes qui viennent d'être préparées, des lignes de base plus stables peuvent être obtenues en conditionnant les colonnes pendant une nuit, avec un flux du gaz vecteur à une température supérieure de 50 °C à la température de fonctionnement prévue des colonnes; si ceci est nécessaire, mais difficilement réalisable dans le chromatographe en phase gazeuse dans lequel les colonnes seront utilisées, celles-ci peuvent être conditionnées après avoir été installées dans une autre unité.

5.1.4 Détecteur à conductibilité thermique (TCD), avec une constante de temps ne dépassant pas 0,1 s et un volume interne adéquat pour la taille des colonnes et le débit utilisés.

5.1.5 Contrôleur/système de mesurage de pics, présentant une large étendue de sensibilité (0 V à 1 V), capable de mesurer des pics sur une ligne de base en pente et de piloter et contrôler le fonctionnement automatique des vannes selon une séquence sélectionnée par l'utilisateur.

5.1.6 Équipements auxiliaires, se composant de vannes, de tubes et d'autres accessoires, afin de contrôler le débit du gaz échantillon vers le chromatographe et d'arrêter ce débit pour une période donnée avant l'injection.

6 Mode opératoire

6.1 Conditions de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse

Régler les conditions de fonctionnement des appareils (5.1) comme suit.

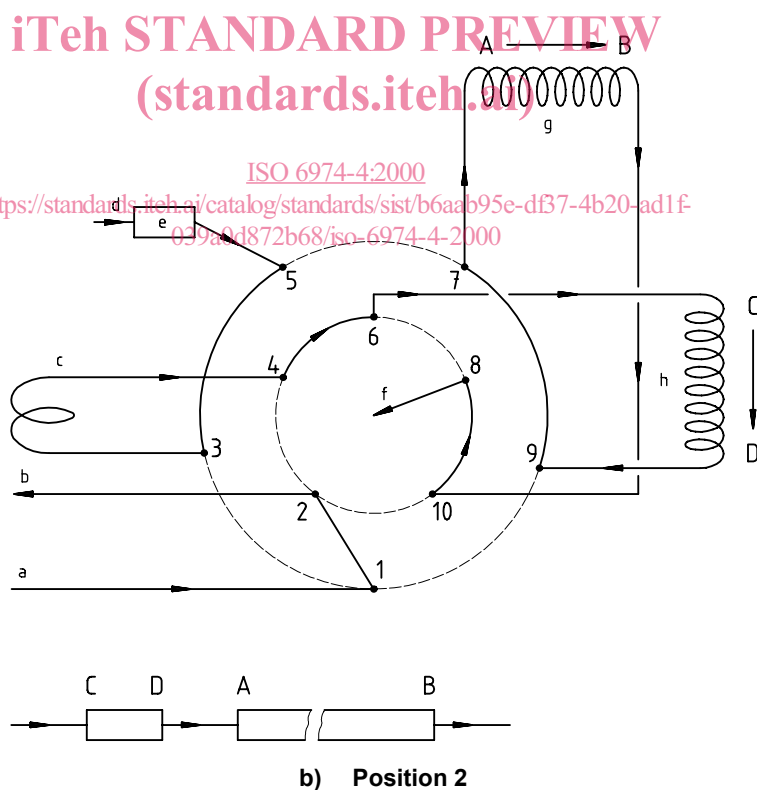
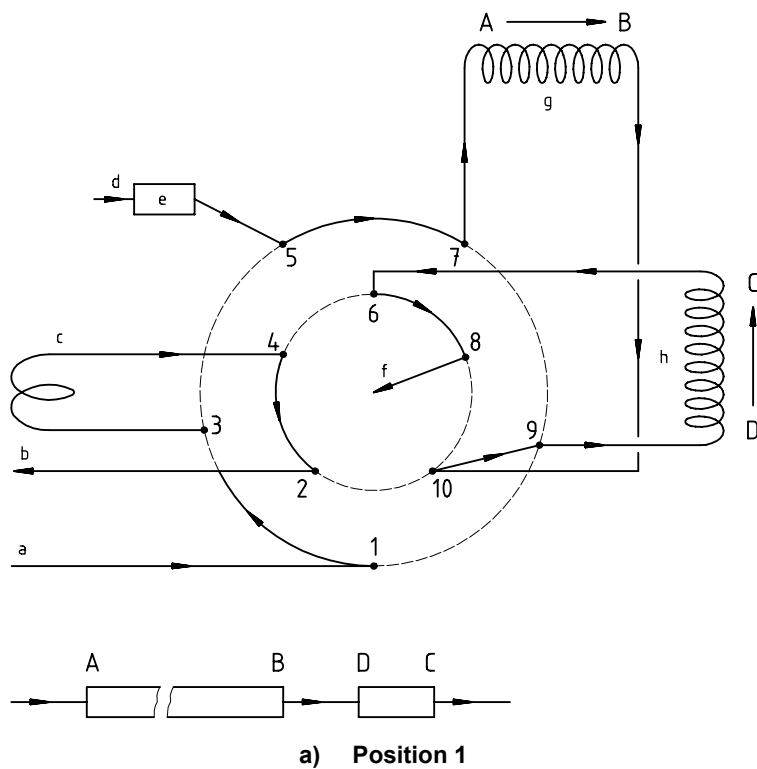
- a) Four de colonne: 70 °C à 150 °C, capable de se maintenir dans cette gamme à $\pm 0,1$ °C.
- b) Débit du gaz vecteur: le gaz vecteur traversant les colonnes, de la colonne 1 vers la colonne 2 [Figure 1 b, position 2], définir le débit de manière à obtenir une vitesse linéaire moyenne pour l'azote (longueur totale de la colonne divisée par le temps de séjour) entre 5 cm/s et 10 cm/s (correspondant à un débit entre 30 ml/min et 60 ml/min).
- c) Vannes: si les vannes ne sont pas placées dans le four de colonne, les maintenir à une température entre 70 °C et 150 °C (pas inférieure à la température de la colonne), pour qu'elles soient isothermes et stables à ± 2 °C.
- d) Détecteur: TCD
- réglage de la température: entre 120 °C et 200 °C;
 - réglage du courant de pont conformément aux instructions du fabricant.
- e) Contrôleur/système de mesurage de pics: à régler conformément aux instructions du fabricant.

EXEMPLE Un exemple de la configuration est représenté sur la Figure 1. Le système de mesurage comprend une vanne d'injection d'échantillon/de rétrobalayage à dix voies. Dans la position 1 [Figure 1 a)], la boucle d'échantillonnage est balayée par le gaz échantillon. Lorsque la vanne passe en position 2 [Figure 1 b)], on procède à l'injection. La vanne revient en position 1 une fois que tout le *n*-pentane a quitté la colonne 1, mais avant que l'isomère C₆ le plus léger ne quitte la colonne 1 pour aller vers la colonne 2.

Un chromatogramme type est représenté à la Figure 2.

Les conditions chromatographiques en phase gazeuse sont résumées dans le Tableau 2.

La procédure de réglage des temps de commutation des vannes et des restrictions est décrite dans les annexes A et B.



- | | | | |
|---|---------------------------------|---|------------------------------|
| a | Échantillon de gaz | e | TCD (voie de référence) |
| b | Évent | f | TCD (voie d'analyse) |
| c | Boucle d'échantillonnage (1 ml) | g | Colonne 2 (longueur: 9 m) |
| d | Gaz vecteur | h | Colonne 1 (longueur: 0,45 m) |

Figure 1 — Exemple de réglage du chromatographe