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

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

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

Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three 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 6974-5:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

© 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	3
5 Appareillage	3
6 Mode opératoire	5
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	12
Annexe B (informative) Valeurs types de fidélité	14
Bibliographie	15

ITIH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-5:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

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 6974-5 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

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 et B de la présente partie de l'ISO 6974 sont données uniquement à titre d'information.

Introduction

La présente partie de l'ISO 6974 décrit 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 est basée sur une technique de changement automatique de colonnes selon laquelle plusieurs colonnes, choisies pour leur capacité de séparation pour des groupes spécifiques de constituants, sont utilisées automatiquement l'une après l'autre.

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 6974-5:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6974-5:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

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

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

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 trois colonnes. Cette méthode est applicable aux gaz naturels de plage limitée, utilisés régulièrement pour l'étalonnage en ligne et automatique d'échantillons de gaz ne contenant pas de condensats d'hydrocarbures et/ou d'eau. 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 plusieurs constituants d'un échantillon est susceptible de ne pas être détectée, la méthode peut tout de même être applicable.

ISO 6974-5:2000

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 8,5
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 1,0

NOTE 1 Les hydrocarbures supérieurs au *n*-pentane sont désignés comme le «pseudo-constituant» C_{6+} , mesuré comme un pic composite et étalonné en tant que tel. Les propriétés de C_{6+} sont calculées à partir des analyses détaillées du C_6 individuel et des hydrocarbures supérieurs par une analyse étendue ou à partir de données d'archives.

NOTE 2 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 la contamination de l'air, il sera mesuré avec l'azote. La valeur résultante (azote + oxygène) sera légèrement erronée en raison de la faible différence entre les réponses du détecteur pour l'oxygène et pour l'azote. Néanmoins, le résultat pour le mélange gaz naturel/air sera raisonnablement exact car aucun de ces deux constituants ne contribue au pouvoir calorifique.

NOTE 3 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 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 mesure et statistiques pour le traitement des données.*

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

3 Principe

La détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C_1 à C_{6+} s'effectue par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un dispositif de changement de colonne/rétrobalayage comme indiqué à la Figure 1. Les trois colonnes de chromatographie sont reliées par des vannes à six voies pour les opérations d'injection d'échantillons et de rétrobalayage (ou sinon une seule vanne à dix voies est utilisée) vers un détecteur à conductibilité thermique (TCD) utilisé pour la quantification.

Un seul échantillon est tout d'abord injecté dans la colonne de séparation selon le point d'ébullition, divisée en une section courte et une section longue. Les hydrocarbures C_6 et plus lourds sont retenus au départ dans la section courte de la colonne. La section longue de la colonne retient les hydrocarbures C_3 à C_5 . Les constituants plus légers (azote, méthane, dioxyde de carbone et éthane) passent rapidement et sans modification par la colonne de séparation selon le point d'ébullition pour arriver dans une colonne de billes de polymère poreux, adaptée pour les retenir et les séparer. Suite à un rétrobalayage accéléré de la colonne courte située le plus près possible du détecteur, les hydrocarbures C_{6+} plus lourds (déterminés comme un «pseudo-constituant» recombinaison plutôt que par la somme des mesurages de chacun des constituants) sont élués d'abord puis quantifiés comme étant un seul pic. Ensuite, à partir de la plus longue section de la colonne, située plus loin du détecteur, les hydrocarbures C_3 à C_5 sont séparés puis quantifiés par le TCD. Enfin, en canalisant le gaz vecteur dans la colonne de perles de polymère poreux, les constituants plus légers,

1) Norme internationale publiée après la parution de la version anglaise.

c'est-à-dire l'azote, le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthane, sont séparés puis quantifiés par le détecteur. Une vanne à six voies relie cette colonne au flux de gaz vecteur ou bien la contourne pendant le mesurage des constituants C₃ à C₅.

Les séparations qui ont lieu dans les colonnes se répartissent comme suit:

La colonne 1 retient les constituants C₆₊ prêts pour le rétrobalayage comme un seul pic composite.

La colonne 2 sépare le propane, l'*iso*-butane, le *n*-butane, le *néo*-pentane, l'*iso*-pentane et le *n*-pentane (qui sont élués une fois que le C₆₊ a quitté la colonne 1).

La colonne 3 retient et sépare l'azote, le méthane, le dioxyde de carbone et l'éthane qui sont élués une fois que le *n*-pentane a quitté la colonne 2.

4 Matériels

4.1 Gaz vecteur hélium, pur à plus de 99,99 % et ne contenant ni oxygène ni eau.

4.2 2-2-Diméthylbutane, utilisé pour vérifier le rétrobalayage complet de C₆₊, pur à 95 %.

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

Une bouteille de gaz naturel réseau, contenant tous les constituants mesurés par cette méthode, est à utiliser par le laboratoire comme gaz de contrôle. Les mélanges gazeux de référence de travail doivent être préparés conformément à l'ISO 6142. 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 de l'*iso*-pentane, du *n*-pentane, du *néo*-pentane et du *n*-hexane.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/28b7ecec-a9e9-43e9-9cf0-09c017c1f719/iso-6974-5-2000>

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 d'être maintenu à $\pm 0,1$ °C dans une gamme de température de 70 °C à 105 °C;
- b) **four de vannes**, capable d'être maintenu dans la gamme de température de 70 °C à 105 °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 C₆₊ (deux vannes à six voies peuvent être utilisées pour cette application en utilisant le même principe de fonctionnement). Voir Figure 1.

5.1.3 Vanne d'isolement de colonne, à six voies, pour contourner la colonne de billes de polymère poreux (colonne 3). Voir vanne 2 sur la Figure 1.

5.1.4 Colonnes métalliques remplies avec 28 % de DC-200/500 sur Chromosorb PAW ou 15 % de DC-200/500 sur Porapak N, répondant aux exigences de performances indiquées en 6.3 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.

Une autre combinaison équivalente de colonnes donnant des séparations similaires et répondant aux exigences de performances peut être utilisée. Des microcolonnes remplies ou même des colonnes capillaires peuvent être choisies avec des systèmes d'injection et de détection dimensionnés comme il convient; dans ce cas, les détails du remplissage et du film du revêtement seraient différents.

Les colonnes doivent répondre aux exigences suivantes:

a) tube métallique:

- colonne 1: longueur de 0,75 m (2,5 ft), diamètre intérieur de 2 mm [diamètre extérieur de 3,17 mm (1/8 in)]
- colonne 2: longueur de 5,2 m (17 ft), diamètre intérieur de 2 mm [diamètre extérieur de 3,17 mm (1/8 in)]
- colonne 3: longueur de 2,4 m (4 ft), diamètre intérieur de 2 mm [diamètre extérieur de 3,17 mm (1/8 in)]

b) remplissage:

- colonne 1: 28 % de DC-200/500 sur Chromosorb PAW (45 mesh ASTM à 60 mesh ASTM)
- colonne 2: 28 % de DC-200/500 sur Chromosorb PAW (45 mesh ASTM à 60 mesh ASTM)
- colonne 3: 15 % de DC-200/500 sur Porapak N (50 mesh ASTM à 80 mesh ASTM) pour la séparation de l'azote, du méthane, du dioxyde de carbone et de l'éthane

NOTE Les colonnes 1 et 2 sont des colonnes permettant une séparation selon le point d'ébullition pour la séparation du propane, de l'iso-butane, du n-butane, du néo-pentane, de l'iso-pentane et du n-pentane. Il s'agit en fait d'une seule colonne divisée en une section courte et une section longue pour le rétrobalayage rapide des constituants C₆₊ vers le détecteur.

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, leurs performances 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 de 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 débit 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.

5.1.5 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.

5.1.6 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 contrôler le fonctionnement automatique des vannes selon une séquence sélectionnée par l'utilisateur.

5.1.7 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

Si l'appareillage a été utilisé pour des déterminations antérieures, s'assurer qu'il est revenu dans les conditions de départ avant d'injecter un échantillon ou un mélange de gaz d'étalonnage.

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

- a) Four de colonne: 70 °C à 105 °C, capable de se maintenir dans cette gamme à $\pm 0,1$ °C.
- b) Débit du gaz vecteur: en fonction du diamètre de la colonne; le gaz vecteur traversant toutes les colonnes, de la colonne 1 vers la colonne 2 vers la colonne 3 [Figure 1b)], 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 10 cm/s et 15 cm/s.
- c) Vannes: si les vannes ne sont pas placées dans le four de colonne, les régler à une température entre 70 °C et 105 °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 70 °C et 105 °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.

Régler le chromatographe en phase gazeuse conformément aux instructions du fabricant.

Le Tableau 2 résume les données des colonnes et les conditions de fonctionnement pour une application type de cette méthode.

6.2 Étalonnage

Étalonner les appareils conformément aux modes opératoires décrits dans les Parties 1 et 2 de l'ISO 6974.

L'utilisation d'un seul étalon correspond soit à l'hypothèse selon laquelle la réponse de l'instrument à un constituant est représentée par une ligne droite passant par l'origine, soit au fait qu'il existe une autre fonction qui a été bien définie. Si la réponse diffère de ce qui est supposé, l'utilisation d'un seul étalon introduira une erreur. L'étendue d'une telle erreur peut être évaluée en contrôlant la linéarité à l'aide de la méthode donnée dans l'ISO 10723^[1] avec les gaz de contrôle de gammes très étendues préparés comme indiqué dans l'ISO 6142. La nature de ces contrôles n'entre pas dans le domaine d'application de la présente Norme internationale.