



Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse —

Partie 5:

Méthode isotherme pour l'azote, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures C₁ à C₅ et C₆₊

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₊ hydrocarbons

[Révision de la première édition (ISO 6974-5:2000)]

ICS 75.060

TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN

Le présent projet a été élaboré dans le cadre de l'Organisation internationale de normalisation (ISO) et soumis selon le mode de collaboration **sous la direction de l'ISO**, tel que défini dans l'Accord de Vienne.

Le projet est par conséquent soumis en parallèle aux comités membres de l'ISO et aux comités membres du CEN pour enquête de cinq mois.

En cas d'acceptation de ce projet, un projet final, établi sur la base des observations reçues, sera soumis en parallèle à un vote d'approbation de deux mois au sein de l'ISO et à un vote formel au sein du CEN.

Pour accélérer la distribution, le présent document est distribué tel qu'il est parvenu du secrétariat du comité. Le travail de rédaction et de composition de texte sera effectué au Secrétariat central de l'ISO au stade de publication.

To expedite distribution, this document is circulated as received from the committee secretariat. ISO Central Secretariat work of editing and text composition will be undertaken at publication stage.

CE DOCUMENT EST UN PROJET DIFFUSÉ POUR OBSERVATIONS ET APPROBATION. IL EST DONC SUSCEPTIBLE DE MODIFICATION ET NE PEUT ÊTRE CITE COMME NORME INTERNATIONALE AVANT SA PUBLICATION EN TANT QUE TELLE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b4e9154-b718-47ab-ba9d-0624d2c6dd33/iso-6974-5-2014>

Notice de droit d'auteur

Ce document de l'ISO est un projet de Norme internationale qui est protégé par les droits d'auteur de l'ISO. Sauf autorisé par les lois en matière de droits d'auteur du pays utilisateur, aucune partie de ce projet ISO ne peut être reproduite, enregistrée dans un système d'extraction ou transmise sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé électronique ou mécanique, y compris la photocopie, les enregistrements ou autres, sans autorisation écrite préalable.

Les demandes d'autorisation de reproduction doivent être envoyées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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

Toute reproduction est soumise au paiement de droits ou à un contrat de licence.

Les contrevenants pourront être poursuivis.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Full standard:
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b4e9154-b718-47ab-ba9d-0624d2c6dd33/iso-6974-5-2014>

Sommaire

Page

Avant-propos.....	3
Introduction	4
1 Domaine d'application	5
2 Références normatives	7
3 Principe	7
4 Matériels	8
5 Appareillage	8
6 Schéma de configuration	9
7 Mode opératoire	10
7.1 Contrôle de l'appareillage	10
7.1.1 Conditionnement de la colonne	10
7.2 Fonctionnement de l'appareillage	11
7.2.1 Méthode analytique	11
7.2.2 Introduction de l'échantillon	12
7.2.3 Analyse	12
7.2.4 Résolution des pics	13
7.2.5 Calibration	13
8 Expression des résultats	14
8.1 Précision et exactitude	14
8.2 Rapport d'essais	14
Annexe A (informative) Exemple d'application	15
A.1 Considérations générales	15
A.2 Calibration	15
A.3 Calcul des fractions molaires	15
A.3.1 Méthode de normalisation moyenne (voir paragraphe 6.9.2 de l'ISO 6974 Partie 1)	15
A.3.2 Méthode de normalisation cycle par cycle (voir paragraphe 6.9.3 de l'ISO 6974 Partie 1)	15
A.4 Calcul des incertitudes des fractions molaires	16
A.4.1 Méthode de normalisation moyenne (voir paragraphes 5.3.2 de l'ISO 6974 Partie 2)	16
A.4.2 Méthode de normalisation cycle par cycle (voir paragraphe 5.3.3 de l'ISO 6974 Partie 2)	16
A.5 Comparaison des approches normalisation moyenne et cycle par cycle	17
A.6 Rapport des résultats	17
A.7 Feuille de calcul Excel	17
Annexe B (informative) Procédure de réglage des temps de commutation des vannes et des restrictions	25
Bibliographie	27

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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

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

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 6974-5:2000), dont [l' (les) article(s) / le(s) paragraphe(s) / le (les) tableau(x) / la (les) figure(s) / l' (les) annexe(s) a/ont] fait l'objet d'une révision technique.

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 générales et calcul de la composition*
- *Partie 2 : Calculs d'incertitude*
- *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 employant deux colonnes capillaires et une colonne garnie (en préparation)*
- *Partie 4 : Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C₁ à C₅ et C₆₊ pour un système de mesurage en laboratoire et en continu employant deux colonnes (en préparation)*
- *Partie 5 : Détermination de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures de C₁ à C₅ et C₆₊ (en préparation)*
- *Partie 6 : Détermination de l'hydrogène, de l'hélium, de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures jusqu'à C₈ utilisant trois colonnes capillaires (en préparation)*

Les Annexes A et B de cette partie de l'ISO 6974 sont seulement informatives.

Introduction

Cette partie de l'ISO 6974 décrit une méthode d'analyse du gaz naturel qui est couramment utilisée pour traiter les applications de procédés en ligne, mais qui peut être appliquée à des instruments de laboratoire. Les données de composition obtenues sont utilisées pour le calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique et de l'indice de Wobbe.

On suppose que le gaz naturel ne contient pas d'oxygène à la source et que tout l'oxygène qui peut être présent est dû à une contamination au cours de l'échantillonnage.

La principale utilisation de cette méthode chromatographique est le calcul du pouvoir calorifique (CV) - selon la norme ISO 6976. Elle est basée sur une technique de commutation de colonne dans laquelle des colonnes multiples, choisies pour leur capacité de séparation pour des groupes particuliers de constituants, sont commutées de façon automatique.

Une seule injection est nécessaire et la première phase de la méthode consiste en un rétrobalayage accéléré des C_{6+} (qui sont mesurés en tant que "pseudo constituant" recombinaison plutôt que par la somme des mesures des composants individuels). Les composants plus légers (azote, méthane, dioxyde de carbone et éthane) sont stockés sur la colonne de séparation appropriée, tandis que les plus lourds, les hydrocarbures $C_3 - C_5$ sont élués. Les composants les plus légers sont ensuite séparés par redirection par le gaz vecteur sur la colonne appropriée.

Un détecteur de conductivité thermique (TCD) est utilisé pour la mesure des composants ci-dessus.

Lorsque le procédé est d'abord mis en place, la répétabilité de la mesure est déterminée par l'analyse répétitive d'une bouteille de gaz d'essai, habituellement un gaz naturel type. Pour chaque composant, une carte de contrôle indiquant la valeur moyenne, et les bornes représentant 2 et 3 écarts-types est établie. Par la suite, ce gaz d'essai est analysé après chaque étalonnage de l'analyseur, et les résultats sont comparés avec les données des cartes de contrôle. La performance de l'analyseur est évaluée selon cette procédure.

Tout changement dans la configuration de la méthode peut donner lieu à des différences de réponse des composants et donc (où ils sont appliqués) à des incertitudes calculées. Dans ces circonstances, l'ajustement des données à une carte de contrôle existante n'est pas une procédure appropriée.

Cette partie de l'ISO 6974 fournit l'une des méthodes qui peuvent être utilisées pour déterminer les compositions de gaz naturel conformément aux parties 1 et 2 de la norme ISO 6974.

1 Domaine d'application

La partie 5 de la présente Norme internationale décrit une méthode chromatographique en phase gazeuse pour la détermination quantitative de la teneur en azote, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures C₁ à C₅ individuellement, et une mesure composite des C₆₊ qui représente tous les hydrocarbures de 6 atomes de carbone et plus dans des échantillons de gaz naturel. Elle est applicable à l'analyse des gaz contenant des constituants dans les plages de travail données dans le Tableau 1, exprimée en % molaire ou moles/100 moles.

Constituant		Fraction molaire %.	
		Min.	Max.
Azote	N ₂	0,1	22
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,05	15
Méthane	CH ₄	34	100
Ethane	C ₂ H ₆	0,1	23
Propane	C ₃ H ₈	0,05	10
iso-Butane (2-méthylpropane)	i-C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
n-Butane	n-C ₄ H ₁₀	0,01	2,0
néo-Pentane (2,2-diméthylpropane)	neo-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
iso-Pentane (2-méthylpropane)	i-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
n-Pentane	n-C ₅ H ₁₂	0,005	0,35
Hexanes +	C ₆ +	0,005	0,35

Tableau 1 — Plages de travail des constituants

La Figure 1 est un organigramme montrant les étapes concernées dans le processus analytique. Il est basé sur des organigrammes plus détaillés des parties 1 et 2 de cette norme, simplifiés pour représenter la procédure décrite dans cette partie. Les références sont indiquées à chaque étape de la clause appropriée dans cette partie et, le cas échéant, aux clauses pertinentes de la partie 1 et de la partie 2.

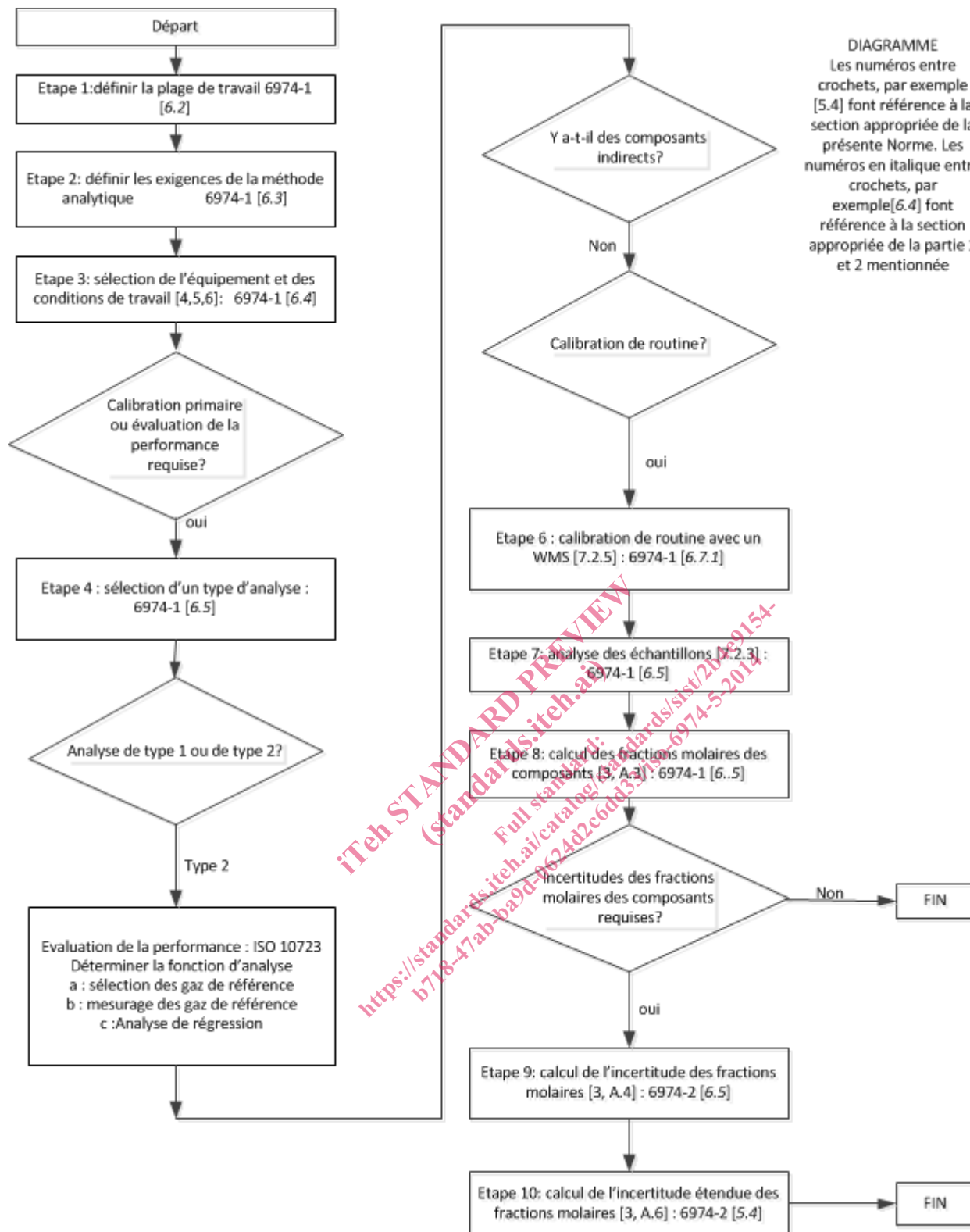


Figure 1 — Diagramme opérationnel.

NOTE 1 Les plages de travail dans le Tableau 1 sont celles pour lesquelles la méthode s'est révélée satisfaisante, et sont données à titre indicatif. Cependant, il n'y a aucune raison pour que des plages plus larges ne soient pas utilisées, à condition qu'un mesurage réussi dans ces plages plus larges ait été démontré.

NOTE 2 Les hydrocarbures supérieurs au n-pentane sont exprimés comme un "pseudo-composant" C_{6+} qui est mesuré par un pic composite et calibré en tant que tel. Les propriétés des C_{6+} sont calculées à partir d'une analyse approfondie des hydrocarbures C_6 et supérieurs à C_6 .

NOTE 3 L'oxygène n'est pas un constituant normal du gaz naturel et ne devrait pas être présent dans le gaz échantillonné sur un instrument en ligne. Si de l'oxygène est présent en tant que résultat de la contamination par l'air, il

sera mesuré avec l'azote. La valeur résultante mesurée (azote + oxygène) sera erronée dans une faible mesure en raison de la légère différence entre les réponses du détecteur pour l'oxygène et l'azote.

NOTE 4 La teneur en hélium est supposée être suffisamment faible et invariable pour que l'hélium ne soit pas analysé.

NOTE 5 Argon – similaire à l'hélium

NOTE 6 L'échantillon de gaz ne doit pas contenir de condensat d'hydrocarbure et/ou d'eau.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par référence dans ce texte, constituent des dispositions de 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 cette partie de l'ISO 6974 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-dessous. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 6974-1, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition.*

ISO 6974-2, *Gaz naturel — Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Calculs d'incertitude.*

ISO 6976, *Gaz naturel -- Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe à partir de la composition.*

ISO 7504, *Analyse du gaz – Vocabulaire.*

ISO 10723, *Gaz naturel -- Évaluation des performances des systèmes d'analyse en ligne.*

3 Principe

La méthode chromatographique utilise une disposition commutation de colonne/rétrobalayage, configurée comme le montre la Figure 2. L'échantillon est injecté dans la colonne de séparation selon le point d'ébullition qui est divisée en une section courte et une section longue (colonnes 1 et 2). La section longue (colonne 2) assure la séparation des hydrocarbures $C_3 - C_5$ tandis que les hydrocarbures C_6 et C_{6+} sont retenus dans la section courte (colonne 1), d'où ils sont rétrobalayés et mesurés par le détecteur en tant que pic unique. Deux vannes à six voies peuvent être utilisées pour l'injection de l'échantillon et les opérations de rétrobalayage, ou ils peuvent être traités ensemble par une seule vanne à dix voies.

L'azote, le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthane passent rapidement sans résolution de la colonne de séparation selon le point d'ébullition à une colonne de perles de polymère poreux (colonne 3), adaptée à leur séparation. Une vanne six voies soit connecte cette colonne, soit la bipasse lors de la mesure des composants $C_3 - C_5$.

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

Colonne 1	retient les constituants C_{6+} prêts pour le rétrobalayage comme un seul pic composite
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 C_{6+} a quitté la colonne 1).
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 (He), pur à plus de 99,995 % et ne contenant ni oxygène, ni eau

4.2 Gaz auxiliaires, air comprimé, pour la commande des vannes (si la consommation est faible, le gaz vecteur peut être utilisé comme une alternative pour la commande des vannes)

4.3 Matériaux de référence

4.3.1 Gaz de référence, selon la partie 1 de l'ISO 6974

4.3.2 n-Pentane et 2,2-Di-Me-butane, sont utilisés pour vérifier les temps des vannes (voir Annexe B)

5 Appareillage

5.1 Chromatographe en phase gazeuse, capable de fonctionner de manière isotherme et équipé d'un TCD

5.2 Four de colonne, capable d'être maintenu à $\pm 0,1$ °C dans une gamme de température de 70 °C à 105 °C;

5.3 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

5.4 Régulateur de pression, pour donner des débits de gaz vecteur convenables

5.5 Dispositif d'injection, V1, vanne d'injection de l'échantillon à six voies

5.6 Vanne de rétrobalayage, V2, six voies, pour permettre un rétrobalayage rapide des composants C₆₊. Comme il est indiqué dans la section 3, une seule vanne dix voies peut être utilisée pour l'ensemble de ces tâches. Le principe de fonctionnement est le même.

5.7 Vanne d'isolement de la colonne, V3, six voies. Elle dirige le gaz vecteur vers une colonne de perles de polymère poreux (colonne 3) ou la bipasse.

5.8 Colonnes, Les colonnes doivent satisfaire aux exigences de performance énoncées au paragraphe 7.2.4. Les dimensions de la colonne et les matériaux de garnissage, donnés comme exemples, devraient être satisfaisants, pour une utilisation avec des vannes d'injection et des TCD classiques facilement accessibles. Une autre combinaison équivalente de colonnes donnant des séparations similaires et répondant aux exigences de performances peut être utilisée. Des micro colonnes garnies 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 garnissage et du film du revêtement seraient différents.

5.9 Tube and garnissage

5.9.1 Configuration 1

5.9.1.1 Colonne 1, 28 % DC200/500 sur 45/60 mesh chromosorb P-AW, 0,75 m (2,5 pieds) de long, diamètre intérieur de 2 mm (1/8 in)

5.9.1.2 Colonne 2, 28 % DC200/500 sur 45/60 mesh chromosorb P-AW, 5,2 m (17 pieds) de long, diamètre intérieur de 2 mm (1/8 in)

5.9.1.3 Colonne 3, 15 % DC200/500 sur 50/80 mesh Porapak N, 2,4 m (8 pieds) de long, diamètre intérieur de 2 mm (1/8 in)

5.9.2 Configuration 2

5.9.2.1 Colonne 1, oxy-dipropionitrile on Porasil C, 0,3 m (1 pied) de long, diamètre intérieur de 0,75 mm (1/16 in)

5.9.2.2 Colonne 2, 20 % SF-96 on 80-100 mesh chromosorb W, 2,1 m (7 pieds) de long, diamètre intérieur de 0,75 mm (1/16 in)

5.9.2.3 Colonne 3, HayeSep N, 2,1 m (7 pieds) de long, diamètre intérieur de 0,75 mm (1/16 in)

5.10 Méthode de garnissage, toute méthode conduisant à un garnissage uniforme de colonne peut être utilisée.

NOTE La méthode de garnissage 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 garnissage que nécessaire pour remplir la colonne et appliquer une pression de 0,4 MPa d'azote à ce réservoir. Le flux de garnissage dans la colonne est assisté par vibration. Lorsque la colonne est remplie, faire baisser lentement la pression avant de débrancher le réservoir.

5.11 Détecteur de 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.

5.12 Contrôleur/système de mesure 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.

NOTE Des vannes auxiliaires, des tubes et autres accessoires, afin de contrôler le débit de gaz échantillon vers le chromatographe et pour couper ce débit pour une période de temps définie avant l'injection.

6 Schéma de configuration

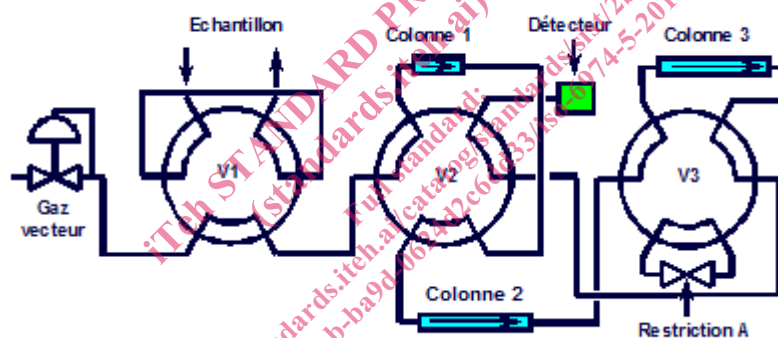


Figure 2a – Configuration initiale: toutes les vannes en position 1

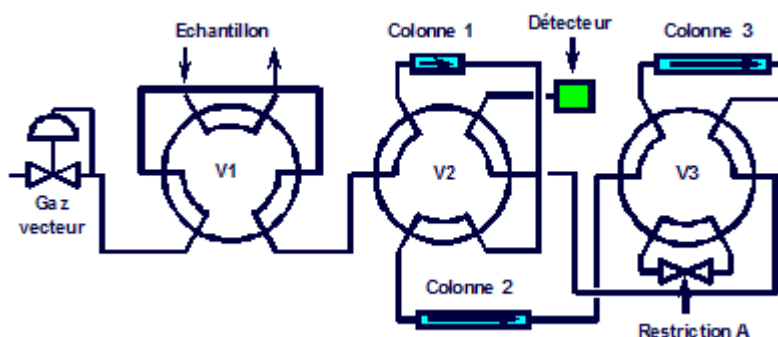


Figure 2b – Injection d'échantillon: V1 en position 2