

# Weiterentwicklung der Prozessgaschromatographie

Biogas, Messtechnik, Brennwertermittlung

Joachim Kastner

*Die Trends in der Erdgaswirtschaft, Diversifikation der Gasbezüge durch unkonventionelle und regenerative Gasquellen, globaler LNG-Handel und Marktliberalisierung, führen zu neuen Gaskomponenten und tendenziell stärker schwankenden Gasbeschaffheiten im Gasnetz. Für die Messtechnik stellen diese Trends Herausforderung und Chance zugleich dar. Aktuelle Weiterentwicklungen der bewährten Mikro-Gaschromatographie bieten eine erweiterte Gasanalyse über die primäre Energiemessung für Abrechnungszwecke hinaus.*

## Further development of gas chromatography

*Current trends in the gas industry are fuel diversification by unconventional and renewable gas sources, global LNG trade and market liberalization. These trends introduce new gas components and tend to cause stronger variation of gas quality in the network. This means challenges but also chances for the gas measurement equipment. Further developments of the established micro-gaschromatography provide extended gas analysis beyond the primary fiscal energy measurement.*

## 1. Einleitung

Erdgas ist ein attraktiver fossiler Primärenergieträger. Es ist vielseitig verwendbar, zur Gebäudeheizung, für die hocheffiziente und flexible Stromerzeugung in Gaskraftwerken, zur Kraftwärmekopplung mit klassischen Wärmekraftmaschinen oder Brennstoffzellen, als Treibstoff für Fahrzeuge, in industriellen Prozessanwendungen und als Rohstoff für die chemische Industrie. Das Zukunftspotential von Erdgas hat sich in den letzten Jahren durch neue Gasquellen noch erweitert, insbesondere Dank unkonventioneller Gasvorkommen wie Schiefergas; dadurch könnten ehemalige Energieimportländern zu Selbstversorgern oder gar zu Energieexporteuren werden. Hinzu kommt, dass die Gaswirtschaft prinzipiell kompatibel zu regenerativen Energiequellen ist, wie Biogas oder Power-to-Gas. Letzteres ist ein neues Energiekonzept, bei dem aus regenerativem Strom via Elektrolyse Wasserstoff erzeugt wird, der dann direkt oder nach Umwandlung in Methan (Methanisierung) in das Erdgasnetz eingespeist wird [1]. Das große Zukunftspotential der Gaswirtschaft wurde von der Internationalen Energieagentur in ihrem Energie-Outlook 2011 sogar mit einem alternativen Golden-Age-of-Gas Szenario gewürdigt [2]. In diesem Szenario wächst der Anteil der Erdgaswirtschaft an den Primärenergieträgern überproportional und zieht bis 2035 etwa mit Öl gleich.

Neben der Versorgungssicherheit und Wirtschaftlichkeit sind Umwelt- und Klimaverträglichkeit wesentliche Aspekte eines Primärenergieträgers. Erdgas ist auch in diesem Aspekt sehr gut aufgestellt, da es verglichen

mit anderen fossilen Energieträgern bei seiner Verbrennung relativ weniger CO<sub>2</sub> pro Energie freisetzt. Beim Übergang der Stromerzeugung von Kohle auf Gas, wie er gegenwärtig in den USA verstärkt stattfindet, leistet Erdgas daher selbst als fossiler Energieträger einen Beitrag zur Dekarbonisierung der Energiewirtschaft und damit zum Klimaschutz. Umso mehr gilt das natürlich für Gase aus regenerativer Erzeugung.

Die Diversifikation der Gasquellen (unkonventionelle und regenerative Quellen) in Verbindung mit verstärktem internationalen Gashandel und Marktliberalisierung führen dazu, dass die Gasbeschaffheit räumlich und zeitlich stärker und schneller schwanken kann. Grundlage der Gaswirtschaft ist der Handel mit Energie, diese muss zwischen den Handelspartnern und Verbrauchern abgerechnet werden. Da Gas ein physisches Handelsgut ist bedarf es hierzu einer leistungsfähigen Messtechnik. Die oben genannten Trends führen daher insbesondere für die Gasbeschaffheitsmessung zu neuen Herausforderungen und Chancen.

Die primäre Messaufgabe der Gasmessung dient der Energieabrechnung. Um dies auch bei stärkeren Gasbeschaffheitsschwankungen zu beherrschen, werden auf der Transportebene Netzsimulationen („Rekosystem“) eingesetzt. Aktuelle Entwicklungen untersuchen die Möglichkeit die Netzsimulation auf Verteilnetzebene fortzuführen [2]. Dabei bleibt abzuwarten, ob sich aus der stärkeren Schwankung der Gasbeschaffheit einerseits und der verbesserten Netzsimulation andererseits ein sinkender Bedarf für die physische Gasbeschaffheitsmessung ergibt oder doch das Gegenteil.

Die Beherrschung der Gasabrechnung durch Netzsimulation, auch bei stärker schwankender Gasbeschaffenheit, ändert jedoch nichts an deren tatsächlicher physischer Variation. Dies stellt nun wiederum eine Herausforderung für die Gasverwendung dar. Daraus ergibt sich ein weiterer Bedarf für Gasbeschaffenheitsmesstechnik über die reine Energiemessung hinaus.

Die Gasbeschaffenheitsmesstechnik muss daher für neue Gastypen weiterentwickelt werden. In den letzten Jahren war dies zunächst Biogas, das zur Einspeisung in die Gasnetze aufbereitet und gegebenenfalls konditioniert wurde. Neu waren in diesem Zusammenhang die Komponenten Wasserstoff  $H_2$  und Sauerstoff  $O_2$  in einer Matrix aus Methan  $CH_4$ , Kohlendioxid  $CO_2$ , Stickstoff  $N_2$  sowie, durch die Konditionierung, Propan  $C_3H_8$  und Butan  $i/n-C_4H_{10}$ . Aktuelle Entwicklungen befassen sich mit der Einspeisung von Wasserstoff aus der Power-to-Gas-Anwendung in die komplexe Erdgasmatrix mit höheren Kohlenwasserstoffen. In beiden Fällen stellt dies nicht nur eine Herausforderung für die Messtechnik sondern auch für das Regelwerk, die PTB-Zulassung und Rückführbarkeit über Prüf- und Kalibrierung dar.

Neben der primären fiskalischen Energiemessung muss die Gasbeschaffenheitsmesstechnik auch Lösungen für sekundäre betriebliche Messaufgaben liefern, die die Produktqualität und Gasverwendung betreffen, die also eine erweiterte Gasanalyse erfordern. Konkret sind dies Konzentrationsgrenzen für bestimmte Gas-Komponenten oder Taupunkte.

Königsdisziplin der Gasbeschaffenheitsmessung ist die Gaschromatographie. Im vorliegenden Artikel werden aktuelle Entwicklungen bei einer etablierten Mikro-Gaschromatographie-Technologie vorgestellt.

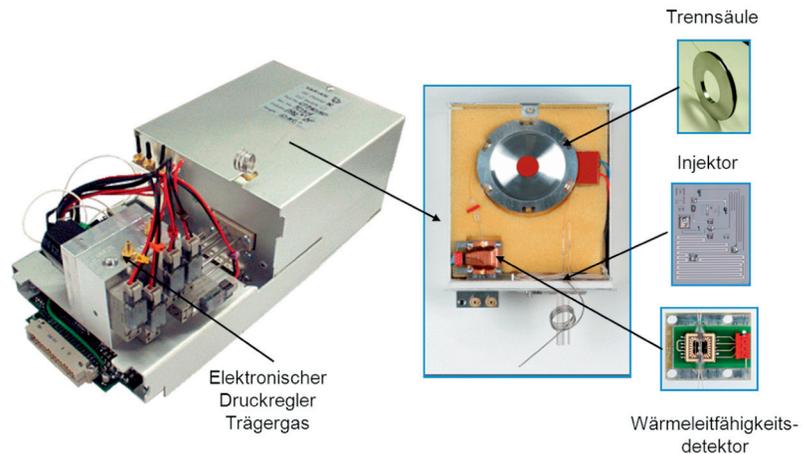
## 2. Erweiterte Gasanalyse mit Mikro-GC-Modulen

### 2.1 Mikro-GC-Plattform

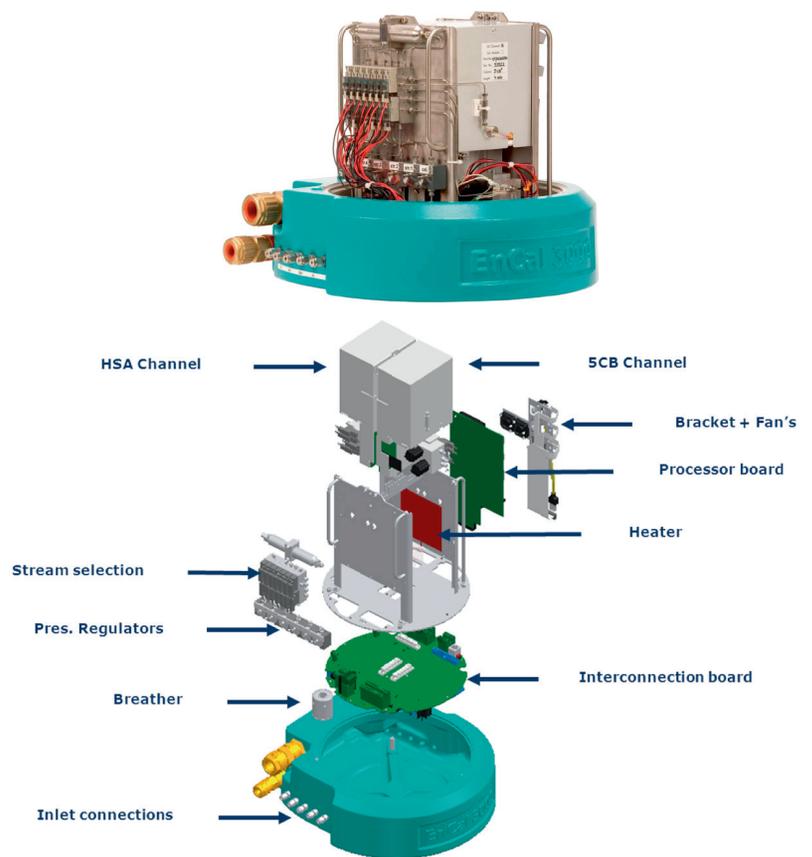
#### 2.1.1 Formfaktoren

Der Prozessgaschromatograph EnCal 3000 aus dem Hause Elster stellt Messapplikationen für die Gaswirtschaft auf Basis der bewährten Mikro-GC-Technologie CP 490 von Agilent dar. Die Technologie bietet eine große Auswahl von gaschromatographischen Trennsäulentypen für eine weite Bandbreite von Messaufgaben. Die gaschromatographischen Komponenten Injektor, Trennsäule, Detektor und elektronische Trägergasdruckregelung sind in kompakten GC-Modulen (Channels) integriert (**Bild 1**).

Die klassische Messaufgabe der Gaswirtschaft, Energiemessung von Erdgas, lässt sich mit zwei GC-Modulen darstellen. Das Standardgehäuse des EnCal 3000 enthält daher zwei GC-Module, einen Ventilblock zur Umschaltung von bis zu sechs Gasströmen in Double-Block & Bleed-Schaltung, ein Prozessorboard sowie Kommunikationsschnittstellen (**Bild 2**).



**Bild 1.** Mikro-GC-Modul mit den Komponenten Injektor, Trennsäule, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Elektronischer Druckregler für Trägergas.



**Bild 2.** Prozessgaschromatograph EnCal 3000 Standardgehäuse für 2 Mikro-GC-Module, 6-Kanal-Probengasumschaltung und Prozessorboard zur autarken Signalverarbeitung und Kommunikation.

Die oben genannten neuen Messaufgaben, Einspeisemessung von aufbereitetem, konditioniertem Biogas, Wasserstoff nach Methanisierung, gegebenenfalls Konditionierung, sowie Wasserstoff in Erdgas lassen sich ebenso mit zwei Modulen in einem Standardgehäuse darstellen. Für eine weitergehende Gasanalyse der neuen Gastypen mit Wasserstoff und signifikanten

Sauerstoffkonzentrationen in der vollen Erdgasmatrix sind jedoch mindestens drei GC-Module nötig. Hier kommt der EnCal 3000 Quad zum Zuge, ein Gerät mit zwei Gehäusen, das bis zu vier GC-Modulen Platz bietet, daher der Namenszusatz „Quad“. Damit kann die große Bandbreite der Mikro-GC-Technologie in einem Prozessgaschromatographen realisiert werden. Das eine Gehäuse ist der Master, hier werden die Probengase, die Stromversorgung und die Kommunikationsschnittstellen angeschlossen. Das zweite Gehäuse ist der Slave, es enthält im Wesentlichen nur die GC-Module und wird vom Master versorgt und gesteuert (**Bild 3**).

### 2.1.2 Trägergaskonfigurationen

Ein wesentliches Charakteristikum der Gaschromatographie ist das Trägergas, das die Probe vom Injektor, durch die Trennsäule, zum Detektor transportiert. Prozessgaschromatographen benutzen häufig einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der die Wärmeleitfähigkeit der in der Trennsäule separierten Gaskomponenten im Kontrast zum Trägergas misst. Eine Gaskomponente lässt sich somit umso besser messen, je stärker sich ihre Wärmeleitfähigkeit von der des Trägergases unterscheidet. Daraus ergibt sich, dass das Trägergas nicht selbst als Komponente im Probengas gemessen werden kann.

Für die Erdgasanalyse wird üblicherweise Helium als Trägergas verwendet, je nach Messapplikation können aber auch andere Trägergase vorteilhaft sein. Durch die Einführung der neuen Gaskomponente Wasserstoff muss das Thema Trägergas bei Prozessgaschromatographen in der Gaswirtschaft differenzierter betrachtet werden.

Die Wärmeleitfähigkeiten von Wasserstoff und Helium sind sehr hoch verglichen zu den anderen Gaskomponenten, daher eignen sich beide prinzipiell sehr gut als Trägergas für die Erdgasanalyse. Untereinander unterscheiden sie sich jedoch relativ wenig, so dass die Messung von Wasserstoff mit Trägergas Helium zwar möglich ist, aber mit reduzierter Empfindlichkeit bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen. Die Empfindlich-

keit genügt jedoch in der Regel noch den Anforderungen einer amtlichen Messung. Somit lassen sich die neuen Messapplikationen Biogaseinspeisung und Wasserstoff in Erdgas, zumindest bei den gegenwärtigen Grenzwerten für Wasserstoff, noch alleine mit Trägergas Helium darstellen. Diese einfachere Konfiguration hat Kostenvorteile, da auf ein zweites Trägergasgestell verzichtet und die bestehende Infrastruktur für Prozessgaschromatographen benutzt werden kann.

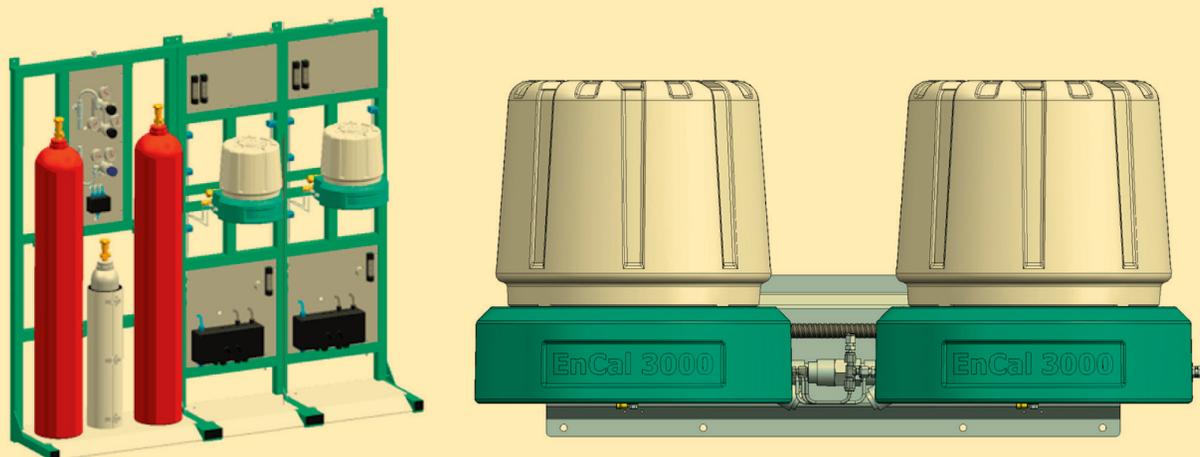
Denkt man jedoch die gegenwärtigen Trends in der Gaswirtschaft weiter, so stößt die Konfiguration mit alleinigem Trägergas Helium an physikalische Grenzen. Bei größeren Wasserstoffkonzentrationen, wie sie gegenwärtig im Rahmen des Power-to-Gas-Konzeptes diskutiert werden, tritt zunehmend ein Störeffekt auf: Durch eine Anomalie der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff-Helium-Gemischen entsteht eine starke Nichtlinearität in der Kalibrierkurve, wodurch der Messbereich für Wasserstoff in Trägergas Helium auf wenige Mol-Prozent beschränkt wird.

Eine Lösung bietet die Verwendung von Argon als Trägergas, das eine viel geringere Wärmeleitfähigkeit als Helium und Wasserstoff besitzt. Damit wird zum einen die Empfindlichkeit bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen deutlich erhöht und zum anderen die starke Nichtlinearität bei hohen Konzentrationen kuriert. Jedoch liegt die Wärmeleitfähigkeit von Argon im Bereich anderer maßgeblicher Gaskomponenten wie Kohlendioxid, Propan, Butan, Pentan, die dann wiederum auch nicht gut gemessen werden können, so dass Argon als alleiniges Trägergas hier nicht geeignet ist.

Die optimale gaschromatographische Analyse von Erdgas mit höherer Konzentration von Wasserstoff erfordert daher zwei Trägergase, typischerweise Helium und Argon.

Die Betrachtung zeigt also, dass die aktuell diskutierten Trends in der Gaswirtschaft gravierende Einflüsse auf die Komplexität der Gasbeschaffensmesstechnik haben.

**Bild 3.**  
Prozessgaschromatograph EnCal 3000 Quad. Doppelgehäuse für bis zu 4 Mikro-GC-Module. Montagerahmen mit EnCal 3000 Quad, Trägergas und Kalibriergas.

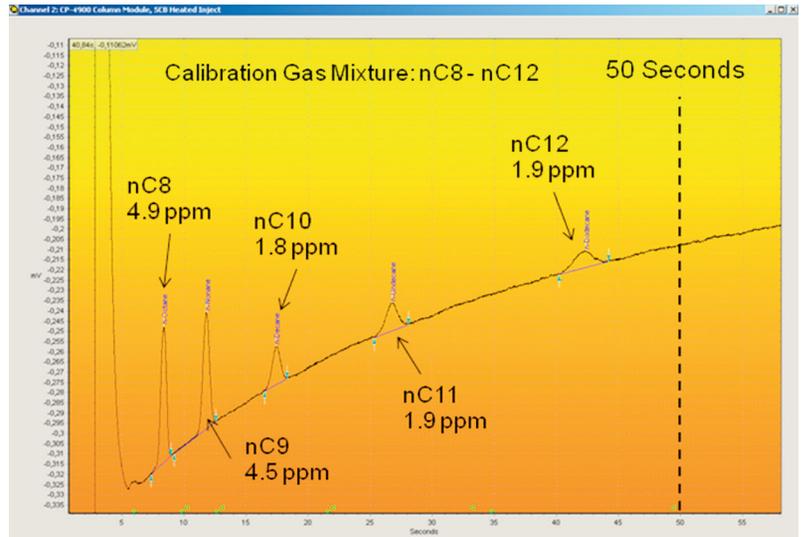


Beim Power-to-Gas-Konzept wird diskutiert den regenerativ erzeugten Wasserstoff vor der Netzeinspeisung mehr oder weniger umfangreich in Methan umzuwandeln (Methanisierung). Abhängig von der Höhe der maximalen auftretenden Wasserstoffkonzentrationen im Erdgas würde die Nachrüstung der Gasbeschaffheitsmesstechnik mehr oder weniger aufwändig ausfallen. Andererseits reduzieren die energetischen Verluste bei der Methanisierung den Gesamtwirkungsgrad dieses Energiekonzeptes. Die Investitionen für die Methanisierung sowie die dauerhaften Kosten durch Wirkungsgradverlust sind mit den Mehrkosten bei den Investitionen in eine zukunftsfähige Gasbeschaffheitsmesstechnik abzuwägen. Stärkere Argumente für die Methanisierung könnten jedoch aus den Anforderungen der Gasverwendung an die Kompatibilität der Gasbeschaffheit kommen.

Die modularisierte Mikro-GC-Technologie und das Gerätekonzept des EnCal 3000 sind nun so ausgelegt, dass jedes der maximal vier GC-Module unabhängig mit einem eigenen Trägergas versorgt werden kann, so dass messtechnische Lösungen für alle aktuell diskutierten Szenarien geschaffen werden können. Auf der erweiterten Geräteplattform des EnCal 3000 Quad können nun einige neue Messapplikationen realisiert werden, die im Folgenden dargestellt werden sollen:

### 2.2 Erweiterte Kohlenwasserstoffanalyse

Die etablierte fiskalische Energiemessung basiert auf einer GC-Analyse der Gaskomponenten bis C6+ beziehungsweise bis C9. Hierzu genügen zwei GC-Module, die mit He als Trägergas betrieben werden. Auf dem 1. Modul erfolgt die Separation von Stickstoff N<sub>2</sub>, Methan CH<sub>4</sub>, Kohlendioxid CO<sub>2</sub> und Ethan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Das 2. Modul trennt die höheren Kohlenwasserstoffe von Propan C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bis Nonan C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> inklusive der Isomere, wobei die Kohlenwasserstoffe jenseits von n-Pentan n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> für die Brennwertbestimmung typischerweise als Summenkonzentration C6+ zusammengefasst werden. In dieser Konfiguration ist der EnCal 3000 im Standardgehäuse von der PTB für die amtliche Abrechnungsmessung zugelassen. Durch die Verwendung eines dritten GC-Moduls kann die Analyse der Kohlenwasserstoffe jedoch noch weiter fortgesetzt werden. So zeigt **Bild 4** das Chromatogramm eines Kalibriergases mit Komponenten bis Dodekan C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>. Praktisch liegen die Konzentrationen im Erdgas bei so hochsiedenden Kohlenwasserstoffen unter der Nachweisgrenze des Prozessgaschromatographen von etwa 1 ppm, für die fiskalische Messung der Energie sind sie allemal vernachlässigbar. Für andere betriebliche Gasparameter wie den Kohlenwasserstofftaupunkt sind diese Komponenten jedoch signifikant, wenn sie in nachweisbaren Konzentrationen auftreten. Die vorgestellte Applikation bietet eine Überwachung dieses Komponentenbereichs und würde unerwartete und ungewünschte Konzentrationen



**Bild 4:** Erweiterte Kohlenwasserstoffanalyse bis nC12, insbesondere für die Bestimmung des Kohlenwasserstofftaupunktes.

nen erkennen und in der Kohlenwasserstoff-Taupunkt-berechnung berücksichtigen.

Bei entsprechend hoher Trennleistung des Gaschromatographen kann die erweiterte Kohlenwasserstoffanalyse auch die zyklischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol liefern; diese Komponenten kommen in signifikanten Konzentrationen im Erdgas vor und sind für die Berechnung des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes maßgeblich, da sie von der Systematik der Siedepunkte der Alkane abweichen.

### 2.3 Kohlenwasserstoff-Kondensation

Kohlenwasserstoff-Kondensation ist ein potentielles Risiko beim Gastransport. Kondensat kann sich nachteilig auf die Funktion und Integrität von Gasanlagen, insbesondere auf Regler, Ventile und Messsysteme auswirken. Kohlenwasserstoff-Kondensat kann auch zu Problemen bei der Verwendung von Gas, zum Beispiel bei der Verbrennung in Gasturbinen, führen. Kondensat kann sich im Gastransportsystem ansammeln und dann schwallartig auftreten und so z.B. bei Gasturbinen zu vorübergehender Überhitzung führen. Aber auch geringere, gleichmäßige Konzentrationen von Kondensat können sich negativ auf den Betrieb einer Gasturbine auswirken, indem sie Zündverzögerungen oder Nachzündungen während des Verbrennungsprozesses bewirken. Daher gibt es ausreichende Gründe für alle Parteien in der Prozesskette von der Produktion, über den Transport, bis zum Verbrauch das Potenzial für Kohlenwasserstoff-Kondensation des Erdgases zu kennen. Der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt ist daher oft auch ein Parameter der Gasqualität in Lieferverträgen.

Aus diesem Grund wird die Kohlenwasserstoff-Kondensation auch in einer Reihe von technischen Vor-

schriften spezifiziert. Das aktuelle DVGW-Regelwerk fordert im Arbeitsblatt G260, dass der Taupunkt der Kohlenwasserstoffe bei Pipeline-Druck niedriger als die Bodentemperatur ist [4]. Die Spezifikation des EASEE-Gas-Komitees sieht ein Limit von  $-2^{\circ}\text{C}$  für den Druckbereich von 1 bis 70 bar vor [5]. Spezifikationen in Regel- und Vertragswerken erfordern aber eine Überprüfung in der betrieblichen Praxis mittels Messung.

Die etablierten Prozessmessverfahren für die Kohlenwasserstoff-Kondensation sind Taupunktspiegel, bei denen ein Spiegel soweit abgekühlt wird, bis der Niederschlag des Kondensats detektiert werden kann.

Der Taupunkt kann aber auch indirekt bestimmt werden, indem er mittels Zustandsgleichungen aus der Gasanalyse berechnet wird. Ein Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zur direkten Taupunktmessung ist die Möglichkeit die Phasenkurve des Gases über einen weiten Bereich zu berechnen, statt den Kondensationspunkt nur beim anliegenden Druck zu messen. Die Anforderung für dieses Verfahren ist jedoch eine sehr detaillierte und hochpräzise Analyse des Gases bis zu den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Die ISO 23874 beschreibt die Anforderungen für die gaschromatographische Analyse und den Algorithmus für die Auswertung des Chromatogramms für die Berechnung der Phasenkurve in Zustandsgleichungen [6]. Die Norm beschreibt die folgenden wesentlichen Schritte:

- Standardanalyse der Hauptkomponenten von Erdgas: Stickstoff  $\text{N}_2$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffe von Methan  $\text{CH}_4$  bis Pentan  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$
- Analyse der höheren Kohlenwasserstoffe über Pentan  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$  bis Dodekan  $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$  mit Separation der nicht-identifizierten Isomere
- Individuelle Analyse der zyklischen Kohlenwasserstoffe Benzol-, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol
- Modellierung der Siedepunkte der nicht-identifizierten Kohlenwasserstoffe aus der Retentionszeit

In einer Studie des National Physics Laboratory (UK) wurden verschiedene direkte und indirekte Methoden zur Messung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts untersucht [7]. Die Untersuchung zeigt eine Streuung der verschiedenen Messmethoden in einem Bereich von etwa  $10^{\circ}\text{C}$ . Die Studie zeigt zum einen, dass die Bestimmung des „wahren“ Taupunkts technisch anspruchsvoll ist und sehr von der analytischen Methode abhängt. Auf der anderen Seite zeigt die Studie aber auch, dass die indirekte Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts aus der GC-Analyse eine echte Alternative zu den etablierten direkten Verfahren mit Taupunktspiegel sein kann.

Auf der GC-Plattform EnCal 3000 wurde eine Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Bestimmung realisiert, die von der ISO 23874 abgeleitet wurde.

In einer einfacheren Variante erfolgt die Erdgasanalyse bis Nonan  $\text{nC}_9$  mit zwei GC-Modulen, die in einem

EnCal 3000 Standardgehäuse untergebracht werden können. Zur Berechnung des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes wird für die höheren Kohlenwasserstoffe über Nonan eine Modellierung benutzt. Das Gerät besitzt die PTB-Bauartzulassung für die amtlichen Messgrößen und bestimmt den Kohlenwasserstoff-Taupunkt als betriebliche Größe parallel zur amtlichen Erdgasanalyse.

In einer erweiterten Variante erfolgt die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes aus der Analyse bis Dodekan  $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$  in 3 GC-Modulen, wie oben beschrieben.

Zur Validierung der Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Bestimmung wurden noch verfügbare Prüfgase aus der oben genannten Studie des National Physics Laboratory mit der C9-Variante des EnCal 3000 analysiert und ausgewertet. **Bild 5** zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu manuellen und automatischen Taupunktspiegelmessgeräten. Die blaue Linie ist die Phasenkurve, wie sie aus der GC-Analyse des EnCal 3000 bestimmt wurde. Die grünen Punkte zeigen die Messergebnisse des manuellen, die gelben die des automatischen Taupunktspiegel-Messgeräts. Die Untersuchung zeigt, dass die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts mit großen Streuungen behaftet sein kann, die Ergebnisse des Prozessgaschromatographen EnCal 3000 liegen aber gut im Streubereich der etablierten Prozessmessverfahren.

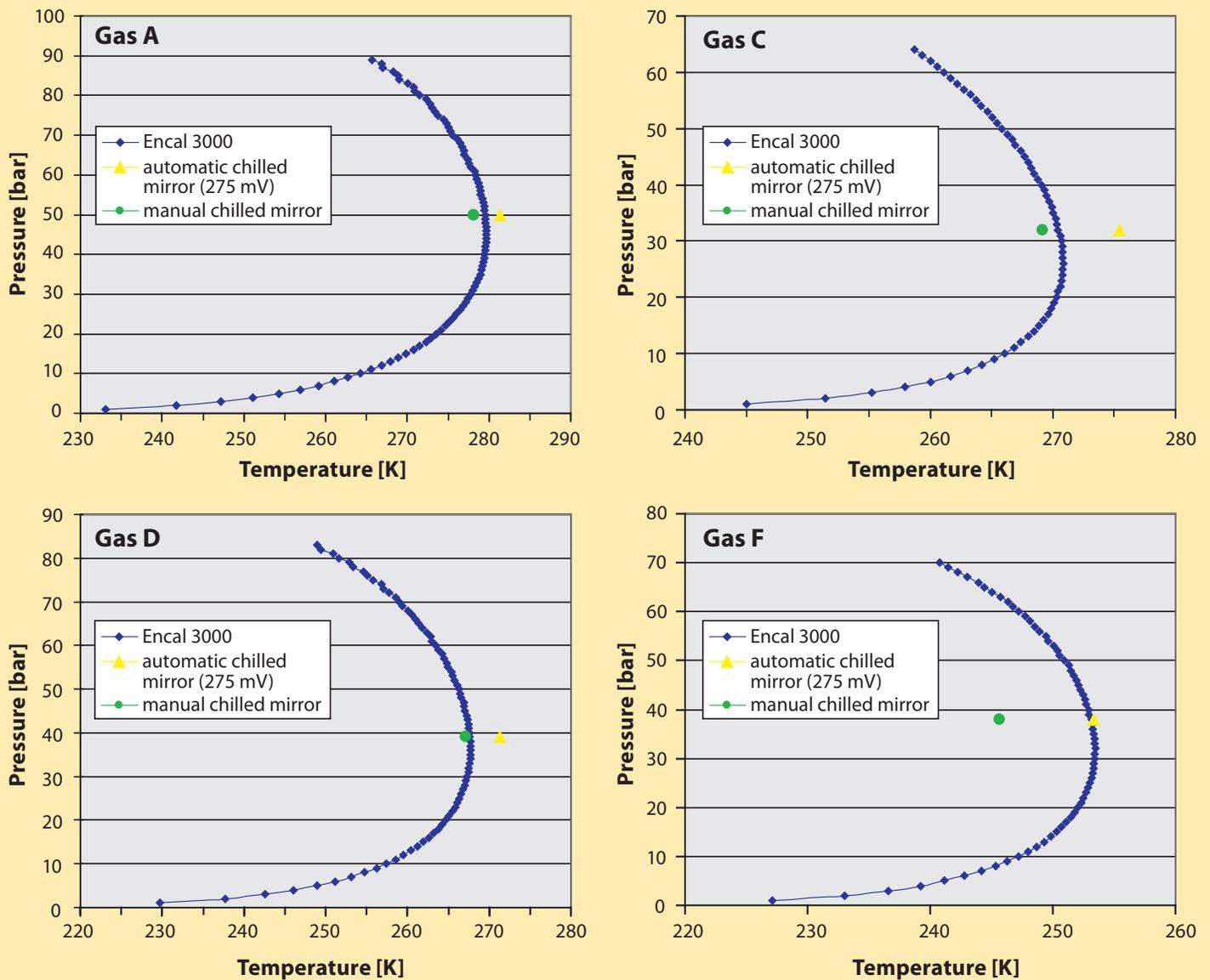
Ein Prozessgaschromatograph wird üblicherweise nicht als dediziertes Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Messgerät eingesetzt werden. Jedoch erlaubt er die Überwachung dieses wichtigen Gasparameters als betriebliche Größe parallel zur fiskalischen Messung bei vergleichsweise geringen zusätzlichen Investitionen.

#### 2.4 Biogas- und Wasserstoffeinspeisung

Wie eingangs beschrieben erlebt die Gaswirtschaft eine Diversifikation der Gasquellen. Gase aus regenerativen Energiequellen werden mehr oder weniger aufbereitet und konditioniert in die Gasnetze eingespeist. Für die Gasbeschaffensmesstechnik entsteht damit die Herausforderung Wasserstoff und Sauerstoff in der einfacheren Biogasmatrix oder in der komplexeren Erdgasmatrix zu bestimmen.

Für die fiskalische Messung bei der Biogaseinspeisung wurde auf Basis der hier beschriebenen GC-Technologie ein Gerät (EnCal 3000 Biogas) entwickelt und durch die PTB zugelassen, das mit 2 GC-Modulen die maßgeblichen Gaskomponenten Wasserstoff  $\text{H}_2$ , Sauerstoff  $\text{O}_2$ , Stickstoff  $\text{N}_2$ , Methan  $\text{CH}_4$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , Ethan  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Propan  $\text{C}_3\text{H}_8$ , sowie i- und n-Butan  $\text{i/n-C}_4\text{H}_{10}$  bestimmt. Die laufende Weiterentwicklung des Gerätes befasst sich mit der Erweiterung des Messbereichs auch für Rohbiogas.

Für die Einspeisemessung im Rahmen des Power-to-Gas-Konzeptes kann im Prinzip die gleiche Gasbeschaffensmesstechnik wie bei der Biogaseinspeisung ver-



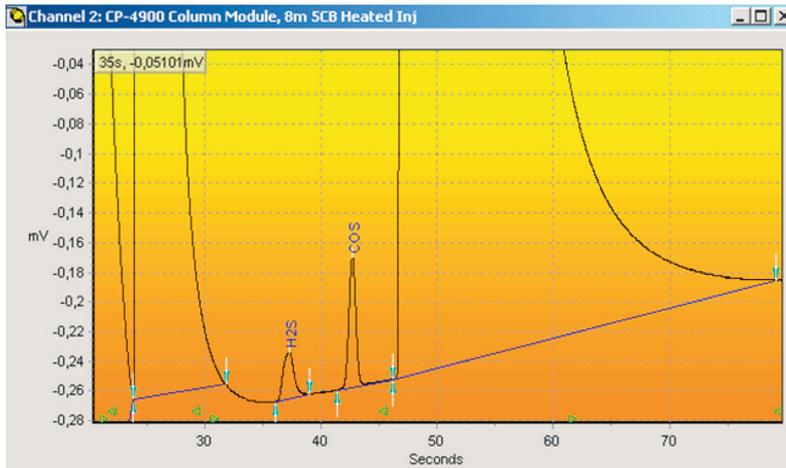
**Bild 5.** Vergleich der Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Messung mit verschiedenen Methoden mit realen Gasproben. Direkte Messung mit manuellem (grün) und automatischem (gelb) Taupunktspiegel. Die blaue Linie zeigt die Taupunktkurve, wie sie aus der Analyse des Prozesschromatographen EnCal 3000 berechnet wurde. (Eigene Messungen und Studie des National Physics Laboratory [7]).

wendet werden, sofern der Wasserstoff weitgehend in Methan umgewandelt und gegebenenfalls wie üblich mit Flüssiggas/Luft konditioniert wird.

Für die fiskalische Analyse von Wasserstoff in der Erdgasmatrix wurde mit der hier beschriebenen GC-Technologie ein Gerät (EnCal 3000 e-Gas) entwickelt, das mit zwei GC-Modulen in einem Standard-Gehäuse arbeitet. Die Messkomponenten sind Wasserstoff  $H_2$ , Stickstoff  $N_2$ , Methan  $CH_4$ , Kohlendioxid  $CO_2$ , Ethan  $C_2H_6$ , Propan  $C_3H_8$ , sowie i- und n-Butan  $i/n-C_4H_{10}$ , neo-, iso- und n-Pentan  $neo/i/n-C_5H_{12}$  sowie die Summe der signifikanten höheren Kohlenwasserstoffe, bezeichnet als C6+. Das Geräte bietet Konfigurationen mit einem

(Helium) oder zwei (Helium, Argon) Trägergasen, mit den oben beschriebenen messtechnischen Vorteilen und Messbereichen. Das Verfahren zur Bauartzulassung durch die PTB ist in Arbeit.

Bei zunehmender Einspeisung von Biogas und Wasserstoff in die Erdgasnetze entsteht die Notwendigkeit sowohl höhere Konzentrationen Wasserstoff  $H_2$  als auch signifikante Mengen Sauerstoff  $O_2$  in der komplexen Erdgasmatrix zu messen. Das erfordert mit der hier beschriebenen GC-Technologie den Einsatz von drei GC-Modulen (Typen HSA, 5CB und Molsieb), die in das erweiterte Gehäusekonzept EnCal 3000 Quad integriert werden können. Dabei stehen verschiedene Trägergas-



**Bild 6.** Messung der Schwefelkomponenten Schwefelwasserstoff  $H_2S$ , Carbonylsulfid  $COS$ , hier je 6 ppm.

konzepte mit einem (Helium) oder zwei (Helium, Argon) Trägergasen zur Verfügung.

### 2.5 Weitere Betriebliche Messgrößen

Das Gehäuse des EnCal 3000 Quad bietet insgesamt Platz für vier GC-Module, davon werden drei GC-Module für die um Wasserstoff und Sauerstoff erweiterte Erdgasanalyse benötigt. Der 4. GC-Modulplatz kann beliebig mit einem weiteren GC-Modul-Typ besetzt werden und erlaubt damit weitere Messapplikationen. Wie oben beschreiben kann das zum Beispiel eine weitere Analyse der Kohlenwasserstoffe bis hin zu Dodekan  $n-C_{12}H_{26}$  sein. Mit entsprechenden Säulentypen können aber auch typische Schwefelkomponenten wie Schwefelwasserstoff  $H_2S$ , Carbonylsulfid  $COS$  und Methylmercaptan (Methanthiol)  $CH_4S$  gemessen werden (**Bild 6**). Eine weitere Applikation ist die Messung von Odorstoffen wie Tetrahydrothiophen THT oder tert-Butylthiol TBM. Die Nachweisgrenzen für die genannten Komponenten liegen im einstelligen ppm-Bereich. Damit lassen sich die üblichen Konzentrationen in den Transportleitung sicher nicht sehr präzise quantifizieren und damit dedizierte Messgeräte oder Laboruntersuchungen ersetzen. Die nahezu kontinuierliche prozessnahe Überwachung von betrieblichen Grenzwerten, die sonst nur stichprobenhaft erfasst werden, kann in der liberalisierten Gaswirtschaft aber einen echten Zusatznutzen zur primären Energiemessung für die Gasabrechnung darstellen.

Voraussetzung für die erweiterte Gasanalyse ist in der Regel eine Konfiguration mit drei oder vier GC-Modulen. Der Antrag zur innerstaatlichen Bauartzulas-

sung der GC-Plattform EnCal 3000 Quad ist in Kürze geplant. Damit wären dann die amtliche Messung der erweiterten Erdgasmatrix mit Sauerstoff, Wasserstoff in weitem Konzentrationsbereich sowie die Kombination mit zahlreichen betrieblichen Messapplikationen möglich.

### 3. Zusammenfassung

Die aktuellen Trends in der Gaswirtschaft sind von einer Diversifikation der Gasquellen gekennzeichnet. Neben Gasen aus unkonventionellen Lagerstätten (Schiefergas) kommen durch regenerative Gaserzeugung auch neue Gaskomponenten wie Wasserstoff und Sauerstoff in die Transportnetze. Verstärkt durch den internationalen Gashandel und die Deregulierung der Märkte führt dies zu tendenziell stärker und schneller variierenden Gasbeschaffenheiten im Gasnetz.

Für die Gasbeschaffenheitsmesstechnik stellt dies eine Herausforderung und Chance zugleich dar. Aktuelle bewährte Mikro-GC-Technologien bieten bereits eine große Bandbreite von Messapplikationen, über die primäre Energiemessung zur Gasabrechnung hinaus. Durch neue Gerätekonzepte und eine auf den Gasmarkt fokussierte Methodenentwicklung werden diese neuen Messapplikationen zunehmend für die Prozessmessung in der Erdgaswirtschaft verfügbar.

### Literatur

- [1] <http://www.powertogas.info/>
- [2] World Energy Outlook 2011, Special report, Are we entering a golden age of gas? OECD/IEA, 2011.
- [3] Schenk, J. et al.: Brennwertverfolgung in Verteilnetzen, gwf-Gas|Erdgas 152, 10/2011.
- [4] DVGW Arbeitsblatt G260 (2008), DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, Mai 2008.
- [5] <http://www.easee-gas.org/>
- [6] ISO 23874:2006(E) Natural Gas – Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dewpoint calculation.
- [7] NPL Report AS 3, May 2007, Comparison of methods for the measurement of hydrocarbon dewpoint of natural gas.

### Autor



Dr. **Joachim F. Kastner**

Elster GmbH |

Mainz-Kastell |

Tel. +49 231 937110-46 |

E-Mail: [joachim.kastner@elster.com](mailto:joachim.kastner@elster.com)