Gasbeschaffenheitsmessung in 45 Sekunden mit Hilfe der Prozessgaschromatographie

Achim Zajc

Regel- und Messtechnik, Gasbeschaffenheit, Gaschromatografie, L- und H-Gas, Erdgasnetz, Erdgasmischanlage

Die Gasbeschaffenheiten in den deutschen Transport- und Verteilnetzen schwanken bereits erheblich. Die Dynamik der Gasbeschaffenheiten wird aus den verschiedensten Gründen zunehmen. Ein Grund ist das Versiegen der traditionellen Quellen und die Zunahme der Einspeisung von Erdgas aus unkonventionellen Quellen. Auch die Marktraumumstellung von L-Gas auf H-Gas trägt hierzu bei. Diese Trends benötigen eine schnelle und zuverlässige eichfähige Gasbeschaffenheitsbestimmung. In der Zeit als nur natürliche Erdgase im Erdgasnetz transportiert wurden, konnte diese Messaufgabe von sogenannten „Korrelativen"-Messsystemen gelöst werden. Durch die Zunahme von Wasserstoff im Erdgasnetz können diese „Korrelativen"-Messsysteme für die eichamtliche Messung nicht mehr eingesetzt werden. Traditionelle eichfähige Prozessgaschromatographen mit Analysezeiten von 3-4 min können diese Messaufgabe nicht lösen, da die Analysenzeit zu langsam ist. Hier will der folgende Beitrag einen Lösungsansatz liefern.

The determination of the natural gas quality in 45 seconds with gas chromatograph process

The gas qualities in the German transport and distribution networks are already fluctuating considerably. The dynamics of gas qualities will increase for a variety of reasons. One reason is the depletion of traditional sources and the increase in feed-in of natural gas from unconventional sources. The market shift from L-gas to H-gas also contributes to this. These trends require a fast and approved to meteorological standards gas quality determination for custody transfer. In the time when only natural gas was transported in the natural gas network, this measuring task could be solved by so-called "correlative" measuring systems. Due to the increase of hydrogen in the natural gas grid, these "correlative" measuring systems can no longer be used for custody transfer measurements. Traditional process gas chromatographs with analysis times of 3 to 4 minutes cannot solve this measuring task because the analysis time is too long. Here, the following contribution will provide a solution.

1. Einführung

In Deutschland wird in der eichpflichtigen Erdgasmessung die verbrauchte Energie abgerechnet. Um diese verbrauchte Energie zu ermitteln sind zwei Messgrößen erforderlich. Zum einen wird die verbrauchte Menge (Betriebs- und Normvolumen) Erdgas und zum anderen die Gasbeschaffenheit ermittelt. Die verbrauchte Erdgasmenge wird mit Volumenmessgeräten, wie Ultraschall-, Turbinenrad- und Drehkolbengaszählern bestimmt. Für die Gasbeschaffenheitsmessung kommen Prozessgaschromatographen (PGC) zum Einsatz. In der Vergangenheit wurden „korrelative" Systeme zur Bestimmung des Brennwertes eingesetzt. Die Anforderungen in den letzten Jahren an Brennwert- / Gasbeschaffenheitssysteme haben sich sehr geändert. **Bild 1** zeigt die chemischen Komponenten die zur Brennwert-Bestimmung analysiert werden.

Die geänderten und neuen Anforderungen an die Messtechnik zur Bestimmung der Gasbeschaffenheit

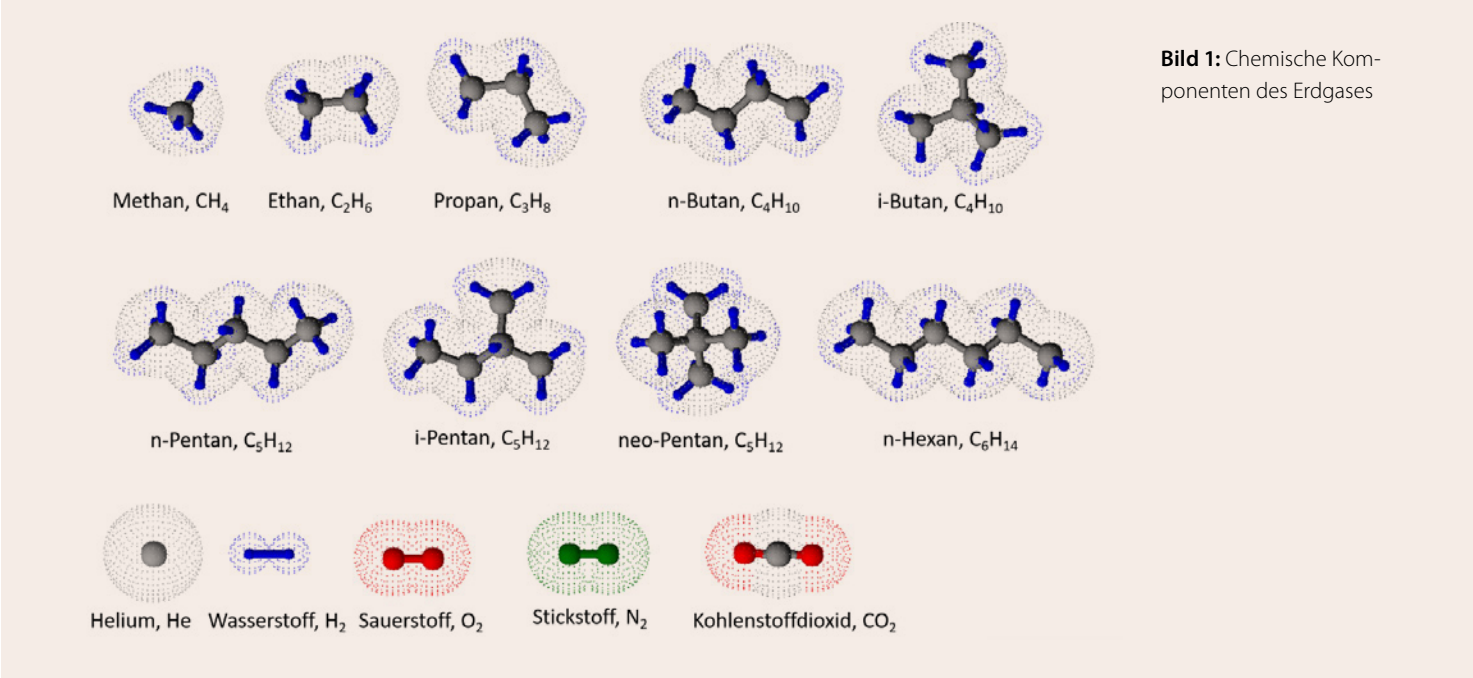

Bild 1: Chemische Komponenten des Erdgases

bzw. des Brennwertes erfordert auch eine neue Generation der Gerätetechnik. Im Folgenden wird vorgestellt, wie neueste Nano-Technologie die neuen messtechnischen Anforderungen erfüllt.

2. „Korrelative" Bestimmung des Brennwertes

„Korrelative" messen nicht direkt den Brennwert eines Erdgases, sondern messen physikalische Eigenschaften des zu messenden Erdgases und berechnen den Brennwert dieses Erdgases mittels eines mathematischen Zusammenhanges (Korrelation) zwischen den gemessenen Größen und dem Brennwert. Unter Korrelation versteht man:

„Eine Korrelation (mittellat. correlatio für „Wechselbeziehung") beschreibt eine Beziehung zwischen zwei oder mehreren Merkmalen, Ereignissen, Zuständen oder Funktionen. Die Beziehung muss keine kausale Beziehung sein: manche Elemente eines Systems beeinflussen sich gegenseitig nicht, oder es besteht eine stochastische, also vom Zufall beeinflusste Beziehung zwischen ihnen" [1].

2.1 Funktionsweise

In der Vergangenheit waren zwei „Korrelative"-Systeme für die eichpflichtige Bestimmung des Brennwertes zuglassen. Die Funktionsweise der beiden Systeme ist im Folgenden kurz dargelegt.

1. **„Korrelatives" Messsystem EMC 500 von der RMG Messtechnik:**
   Kernstück des EMC 500 sind zwei thermische, gasartenabhängige Sensoren, mit denen die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und die Viskosität des Gases gemessen werden. Da diese Größen in einem weiten Bereich eine Funktion des Brennwertes darstellen, ist es möglich, aus diesen Messwerten den Brennwert und den Heizwert zu berechnen. Die Normdichte wird über den Druckabfall an einem Strömungswiderstand bestimmt, der CO_2-Anteil im Gas wird mit einem Infrarot Sensor gemessen [2].
2. **„Korrelatives" Messsystem gas-lab Q1 von Elster:**
   Für dieses Messsystem wurden folgende Eigenschaften der Gasgrößen ausgewählt:

- Infrarot (IR)-Absorption der Kohlenwasserstoffe im Gas
- Infrarot (IR)-Absorption des Kohlenstoffdioxids im Gas
- Wärmeleitfähigkeit des gesamten Gases
- Druck und Gastemperatur

Zur Messung dieser Größen enthält das Messwerk einen Infrarot-Sensor, um die Absorption der m Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und des Kohlendioxids zu messen. Zusätzlich ermittelt ein weiterer Sensor die Wärmeleitfähigkeit des Erdgases und erfasst somit auch Gaskomponenten wie z. B. N_2 (Stickstoff), die infrarotes Licht nicht absorbieren. Durch Aufteilung des Gasstromes in zwei Kanäle arbeiten diese Sensoren parallel. Weiterhin werden Druck und Temperatur gemessen [3].

2.2 Einsatzgebiete und Beschränkungen von „korrelativen" Messsystemen

„Korrelative" Messsysteme können sich nicht selbstüberwachen, ob sie in dem eichamtlich zugelassenen Mess-

bereich sind oder nicht. Somit sind diese Systeme nach heutigem Stand nicht mehr für den eichamtlichen Bereich zulassungsfähig. Der EMC 500 wurde vom Hersteller vom Markt genommen und steht nicht mehr zur Verfügung. Der gas-lab Q1 wurde bereits durch den gas-lab Q2 ersetzt. Der gas-lab Q2 ist nicht für den eichamtlichen Verkehr zugelassen. Desweitern ist das Einsatzgebiet des gas-lab Q2's sehr eingeschränkt, da die maximale Wasserstoff- Konzentration auf 0,1 % beschränkt ist [3].

Das korrelative Messsystem „gasQS" der Firma MEMS AG in Deutschland vertrieben durch die RMG Messtechnik, zeigte bei Messungen die im Laboratorium der BEGA.tec in Berlin durchgeführt wurden bis zu 3 % Abweichung bei der Brennwertbestimmung im Vergleich zu den theoretischen Werten, wenn das Erdgas 7 % Wasserstoff enthält. Das Laboratorium der BEGA-tec ist als staatlich anerkannte Prüfstelle für Messgeräte für Gas unter der Kennung GC9 zugelassen. Die Prüfstelle GC9 ist insbesondere auf dem Gebiet der Gasbeschaffenheitsgeräte und der Brennwertmessgeräte tätig. Weiterhin ist die GC9 als Prüfstelle zur amtlichen Zertifizierung von Prüfgasen 3. Ordnung zugelassen (Kalibriergase für PGC und Gasbeschaffenheitsmessgeräte).

Die Messunsicherheit der Brennwertermittlung ist bei den „Korrelativen"-Systemen sehr stark abhängig von der Wasserstoffkonzentration. Mit der zunehmenden Wasserstoffkonzentration durch die direkte Einspeisung von reinem Wasserstoff (Power-to-Gas) in das deutsche Erdgastransportnetz stellt dies ein großes Problem für den Einsatz dieser Systeme in der Zukunft dar.

Ein großer Vorteil der „Korrelativen"-Systeme ist die sehr kurze Analysenzeit, je nach Hersteller beträgt die t90-Zeit zwischen <10 Sekunden und 60 Sekunden [4, 5]. Der Anwendungsbereich der „Korrelativen"-Systeme ist die Steuerung und Regelung von Thermoprozessen. Eine wichtige Anwendung besteht in der Steuerung der Gasturbinen in Kraftwerken, welche die Optimierung von Wirkungsgrad, Schadstoffemissionen und Systembelastung bei schwankender Gasqualität ermöglicht. Weiterhin kommen „Korrelative"-Systeme beim Mischen von Gasen zur Überwachung und Kontrolle der Gasparameter für den Gastransport zum Einsatz (Konditionierung). Die Wasserstoff-Problematik kann hier so weit gehen, dass der Anwendungsbereich für „Korrelative"-Systeme sehr eingeschränkt wird. In diesem Fall spricht nur die schnelle Analysenzeit für „Korrelative"-Systeme und muss von Anwendung zu Anwendung abgewägt werden.

3. Gasbeschaffenheitsmessung mit Prozessgaschromatographie

3. 1. Beschreibung und Funktionsweise

Ein Gaschromatograph ist ein Analyseinstrument zur Bestimmung der Gaszusammensetzung einer komplexen Gasprobe. Die Gasprobe wird mittels eines inerten Gases (Trägergas, mobile Phase) durch eine enge Röhre (Säule) geleitet. Die Säule ist mit einem spezifischen Material gefüllt oder beschichtet (stationäre Phase). Die Komponenten der Gasprobe interagieren unterschiedlich mit der stationären Phase. Die Komponenten der Probe durchlaufen in unterschiedlichem Tempo in Abhängigkeit von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die Säule. Wenn die Komponenten das Ende der Säule verlas-

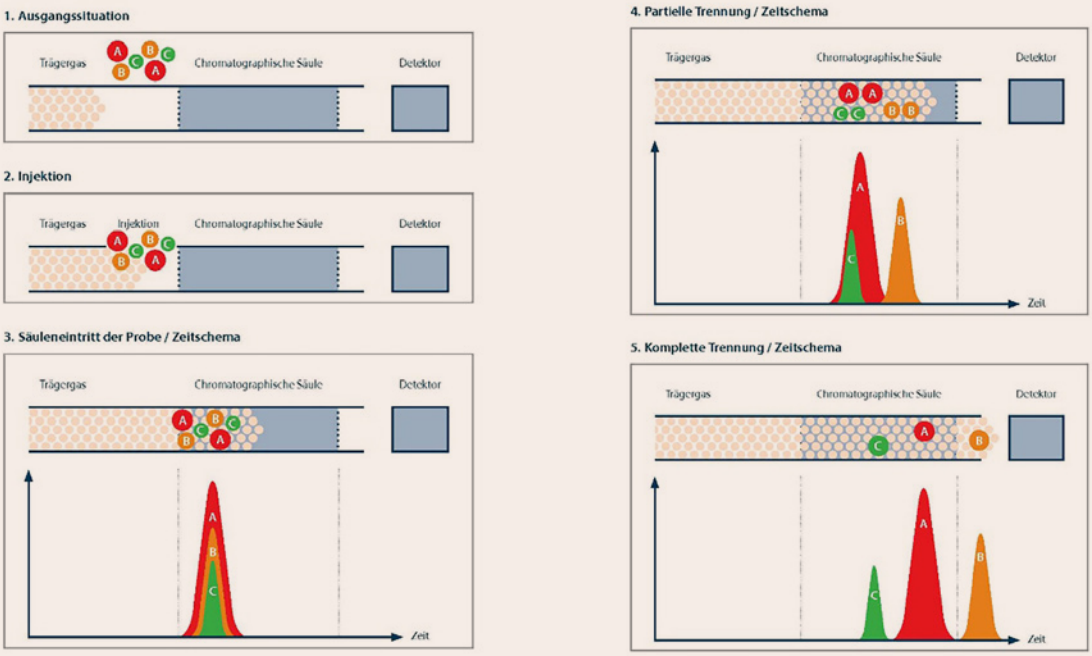

Bild 2: Prinzip der Gaschromatographie

sen, werden diese mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen und identifiziert. Die Funktion der stationären Phase besteht darin, verschiedene Komponenten zu trennen, wodurch jede die Säule zu einem anderen Zeitpunkt (Retentionszeit) verlässt (**Bild 2**). Andere Parameter, die verwendet werden können um die Retentionszeit zu ändern, sind die Trägergasgeschwindigkeit, die Säulenlänge und die Ofen-Temperatur.

Im Gegensatz zu den „Korrelative"-Systemen werden in der Prozessgaschromatographie die einzelnen Komponenten des zu vermessenden Gases bestimmt. Die Dichte und der Brennwert werden gemäß DIN EN ISO 6976 mathematisch aus den ermittelten Daten der Einzelkomponenten errechnet [6]. Damit sind Prozessgaschromatographen grundsätzlich in der Lage Wasserstoff zu messen, bezüglich der Details bei der chromatographischen Wasserstoffbestimmung sei an dieser Stelle auf Abschnitt 3.3 verwiesen. Die traditionellen Prozessgaschromatographen benötigen je nach Hersteller 3-4 min für die Analyse und kommen damit nicht für schnelle Messungen, wie diese für Steuerungsaufgaben notwendig ist, in Betracht.

3. 2. µ-Prozessgaschromatograph vom Typ MGC^{flex}

Der Prozessgaschromatograph MGC^{flex} von Meter-Q Solutions GmbH (**Bild 3**) basiert auf neuester Nanotechnologie und ermöglicht somit sehr kurze Analysenzeiten von 45 Sekunden bei der Bestimmung von 14 Einzelkomponenten (inklusive Helium). Außerdem wird durch die Nanotechnologie eine sehr kompakte Bauform für einen Prozessgaschromatogaphen erreicht. Aufgrund seiner Flexibilität ist dieser Chromatograph einsetzbar in Netzkopplungspunkten, Biogaseinspeise- und Power-to-Gas-Anlagen sowie Mischanlagen.

Herzstück des MGC^{flex} stellt das GC-Steckmodul dar (**Bild 4**). Das GC-Steckmodul beinhaltet vier GC-Module (**Bild 5**). Jedes GC-Modul ist mit einem Injektor, zwei GC-Trennsäulen und zwei WLD-Detektoren (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) bestückt. Außerdem ist jedes GC-Modul als „Back Flush to Detector"- Konfiguration ausgelegt.

Der neuartige Prozessgaschromatograph ist sehr kompakt gebaut (289 mm x 258 mm x 122 mm, B x H x T), obwohl er in einem Exd-Gehäuse (ATEX Zone IIB+H_2) eingebaut ist. Sein Gewicht beträgt ca. 15 kg.

Dabei ist er so konzipiert, dass 14 Komponenten gemessen werden können. Die Aufteilung, welche Komponenten mit welchem GC-Modul gemessen werden, ist in **Bild 6** veranschaulicht. Außerdem ist zu erkennen, dass das 4. Modul leer ist, da es für die Bestimmung der 14 Erdgaskomponenten nicht benötigt wird. Alle 14 Komponenten werden innerhalb einer Analysenzeit von 45 Sekunden bestimmt.

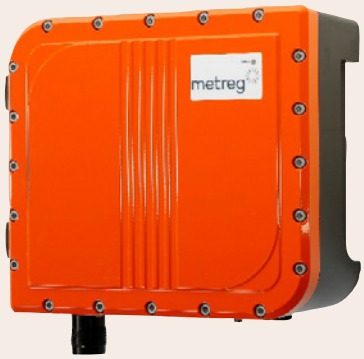

Bild 3: MGC^{flex} von Meter-Q Solutions GmbH

Bild 4: GC-Steckmodul

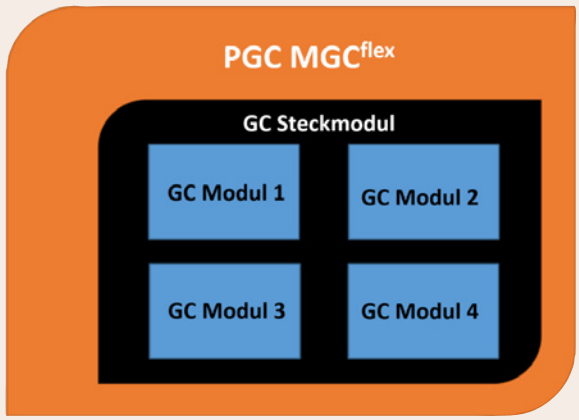

Bild 5: Innerer Aufbau des GC-Steckmoduls

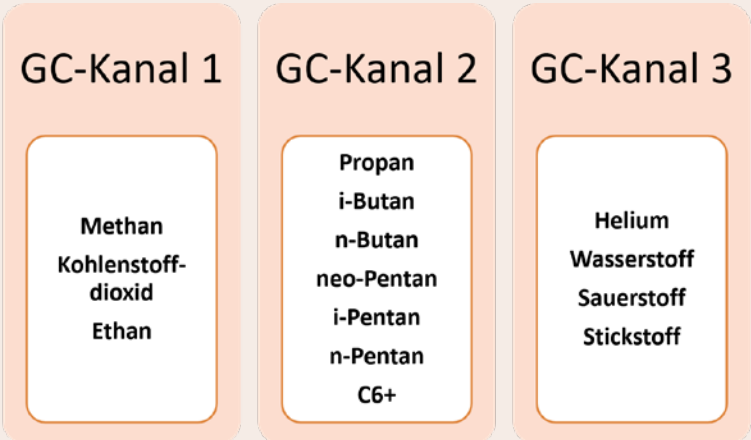

Bild 6: Zuordnung der zu messenden Komponenten pro GC-Kanal

Die analytische Leistung ist in Form von Chromatogrammen in **Bild 7-10** dargestellt. Das Chromatogramm in **Bild 9** ist für PGCs auf MEMS-Technologie (Micro-Electro-Mechanical System) basierend einzigartig. Da die bisherigen PGCs mit MEMS-Technologie über keinen zweiten Detektor auf dem GC-Chip in Kombination mit einer Säulenschaltung verfügen. Mit der Anforderung Wasserstoff in Erdgas zu bestimmen, kamen die ersten PGC-Systeme mit einer Säulenschaltung „Back Flush to Vent" auf den Markt. Diese Säulenschaltung besteht aus zwei chromatographischen Säulen. Die zweite Säule, die Analysensäule ist eine „Molekularsieb"-Säule für die Trennung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Der Nachteil der „Molekularsieb"-Säule besteht darin, dass die Trennleistung dieser durch Feuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid deaktiviert wird. Diese beiden Komponenten werden über die erste Säule („Stripper"-Säule) zurückgehalten und durch Rückspülung aus dem PGC-System entfernt. Im Gegensatz dazu sind im MGC^{flex} alle drei GC-Module als „Back Flush to Detector" ausgelegt und der rückgespülte Strom wird auf einen separaten Detektor geleitet und die Komponenten gemessen. Im Falle des 2. GC-Moduls hier werden die Komponenten ab einer Kohlenstoffzahl von ≥ 6 (C6+, Hexane, Heptane, Oktane etc.) rückgespült und als ein einziger Summenpeak analysiert. Dieses sogenannte „Regrouping" hat folgende Vorteile:

- Schnellere Analysenzeit
- Reinigungsschritt (keine Anreicherung von höheren Kohlenwasserstoffen, wie bei PGC, die nur im „Fore Flush" arbeiten, hier ist einmal im Jahr das Konditionieren („Ausbrennen") der Säule notwendig)
- Bessere Peakerkennung und Integration
- Höhere Empfindlichkeit und damit verbunden eine niedrigere Nachweisgrenze

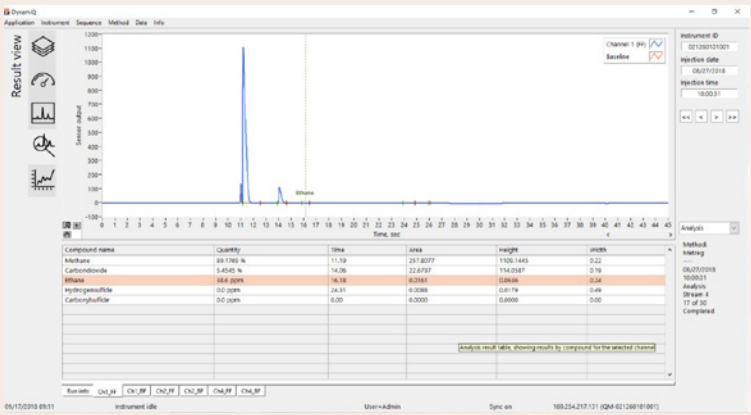

Bild 7: Chromatogramm des 1. Kanals im „Fore Flush to Detector"- Modus

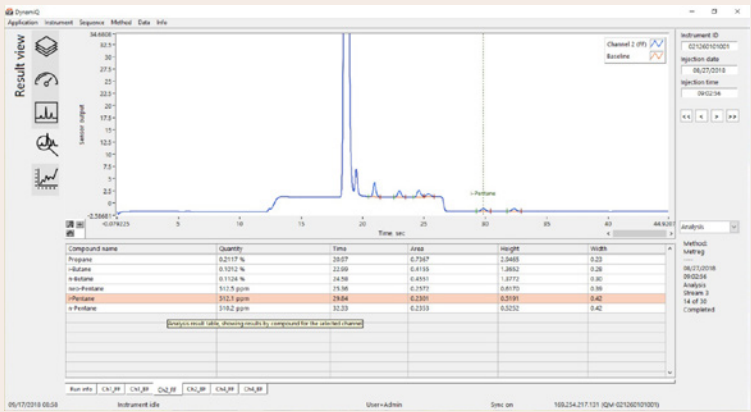

Bild 8: Chromatogramm des 2. Kanals im „Fore Flush to Detector"- Modus

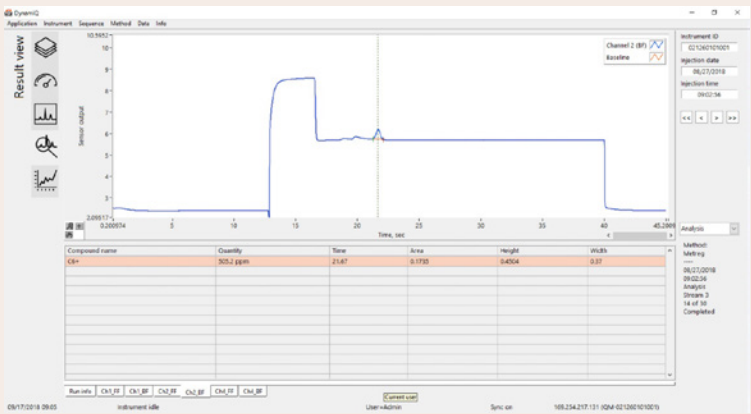

Bild 9: Chromatogramm des 2. Kanals im „Back Flush to Detector"- Modus

Die **Bilder 11-14** zeigen exemplarisch die Kalibrierkurven für Methan, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasserstoff. Für die Ermittlung der Kalibrierkurven wurde Helium als Trägergas eingesetzt. Die Kalibrierkurve für Wasserstoff mit Helium als Trägergas wurde mit Wasserstoffkonzentrationen von 0,3-14,7 % gemessen. Dabei fällt auf, dass die Anomalie vom Wasserstoff in Helium nicht auftritt. Für die Details der Wasserstoff-Bestimmung mittels Gaschromatographie sei an dieser Stelle auf Abschnitt 3.3 dieses Beitrages verwiesen.

In **Tabelle 1** sind die Messbereiche des MGC^{flex} aufgeführt. Der Prozessgaschromatograph ist standardmäßig mit zwei Probenströmen und zwei Kalibriergasströmen ausgestattet. Die Umschaltung von den Messströmen ist integriert und wird von „double block and bleed"-Ventilen ausgeführt. Nach der Messung der einzelnen Komponenten erfolgt die Bestimmung des Brennwertes nach ISO 6976 (2016). Die PTB-Zulassung ist in Vorbereitung

Bild 15 zeigt das gesamte Gasbeschaffenheitssystem von Meter-Q Solutions GmbH bestehend aus:

- MGC^{flex}
- Gasversorgungseinheit

Neben dem MGC^{flex} bietet auch die Gasversorgungseinheit einige Besonderheiten. So ist die gesamte Verrohrung und Verkabelung nach vorne auf der Montageplatte installiert. Dies ist besonders praktisch im Falle der Leak- und Fehlersuche. Außerdem entfällt durch die Integration des MGC^{flex} auf der Gasversorgungseinheit die Querverdrahtung und -verrohrung. Dadurch reduziert sich der Montageaufwand vor Ort erheblich.

3.3. Die gaschromatographische Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Erdgasen

In der Gasbeschaffenheitsmessung von Erdgasen wird ausschließlich ein Wärmeleitfähigkeitsdetekor (WLD) eingesetzt. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist ein universeller, konzentrationsabhängiger Detektor, da er die Wärmeleitfähigkeit des Eluates (Das ausgetragene Gemisch aus Trägergas und gelösten Substanzen) misst und in ein elektrisches Signal wandelt. Jedoch muss der Analyt (der zu bestimmende Stoff) eine vom Trägergas verschiedene Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um bestimmbar zu sein. Die Substanzen werden während der Detektion nicht zerstört oder chemisch verändert. Bei der Messung handelt es sich um eine Vergleichsmessung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases zum Eluat. Bei der Elution des Analyts tritt eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit auf. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist wie eine Wheatstonebrücke aufgebaut. Die Vorteile des Wärmeleitfähigkeitsdetekors sind zum einen seine extreme Robustheit, und zum anderen sein großer dynamischer Bereich.

Das Trägergas ist lediglich für den Transport der Probe (Analyt) durch die Säule verantwortlich. Es handelt sich dabei um ein Gas, das auch bei erhöhten Temperaturen keine Reaktivität gegenüber dem Analyt aufweisen darf und in extrem hoher Reinheit vorliegen muss. Aus **Tabelle 2** wird klar, dass Wasserstoff eigentlich das beste Trägergas zur Bestimmung aller Erdgas- bzw. Biogasbestandteile darstellt, aufgrund der maximalen Leitfähigkeitsdifferenz von Wasserstoff zu allen anderen Komponenten - natürlich mit einer Ausnahme: dem Wasserstoff. Es ist natürlich nicht möglich, Wasserstoff als Trägergas einzusetzen, wenn dieser auch ermittelt und quantifiziert werden soll. Aus diesem Dilemma bieten sich drei Lösungsansätze an:

- Zwei unterschiedliche Trägergase
  - Argon als Trägergas für die Wasserstoff-Bestimmung
  - Helium als Trägergas für die Bestimmung alle anderen Komponenten
- Argon als Trägergas für die Bestimmung aller Komponenten
- Helium als Trägergas für die Bestimmung aller Komponenten (inklusive Wasserstoff)

Der Einsatz von zwei Trägergasen stellt aus gasanalytischer Sicht die optimale Lösung dar. Damit hat man für die Bestimmung jeder einzelnen Substanz die maximale Leitfähigkeitsdifferenz zum Trägergas und damit verbunden, die beste Bestimmbarkeit jeder Substanz sichergestellt. Dem gegenüber steht natürlich ein erheblich höhe-

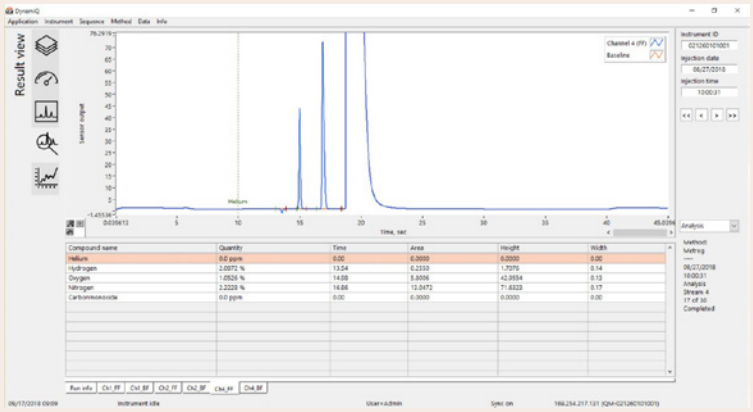

Bild 10: Chromatogramm des 3. Kanals im „Fore Flush to Detector"- Modus

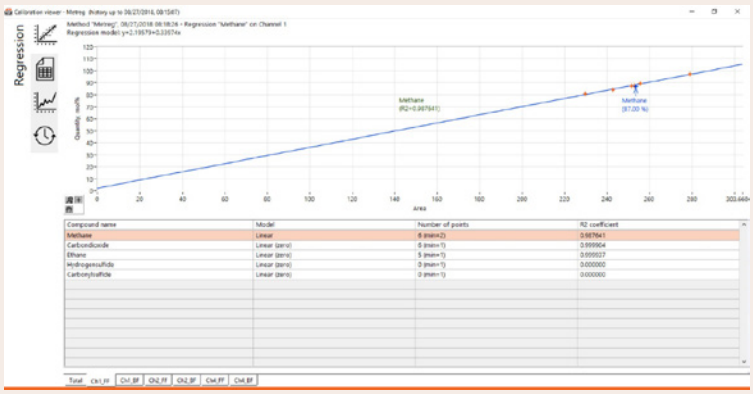

Bild 11: Kalibrierkurve von Methan

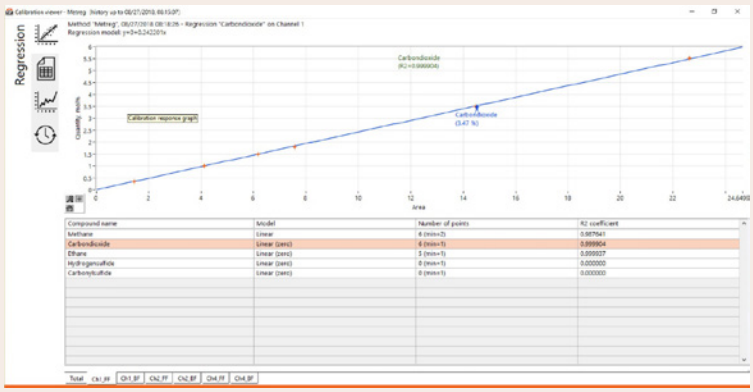

Bild 12: Kalibrierkurve von Kohlenstoffdioxid

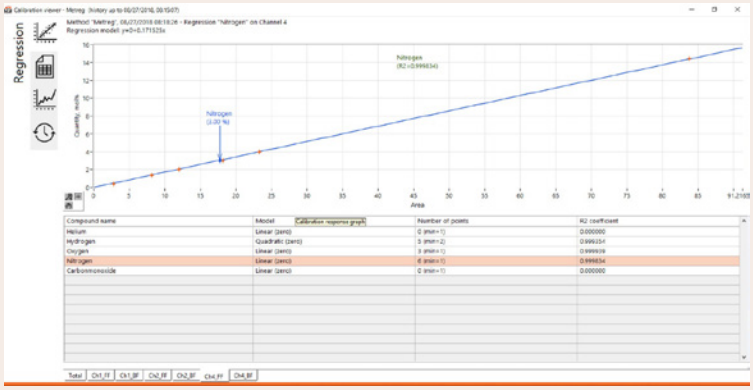

Bild 13: Kalibrierkurve von Stickstoff

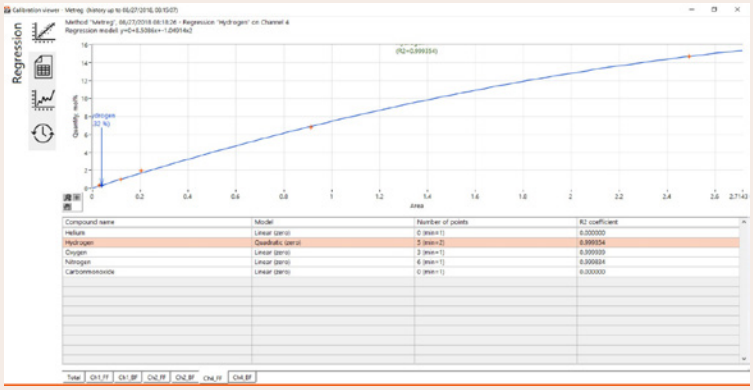

Bild 14: Kalibrierkurve von Wasserstoff

Tabelle 1: Messbereiche des MGC^{flex}

Komponente	Messbereich
Helium	0–1%
Wasserstoff	0–20%
Kohlenstoffdioxid	0–12%
Stickstoff	0–25%
Sauerstoff	0–5%
Methan	60–100%
Ethan	0–15%
Propan	0–10%
iso-Butan	0–4%
n-Butan	0–4%
neo-Pentan	0–2%
iso-Pentan	0–2%
n-Pentan	0–0,5%
Die Summe höhersiedende Kohlenwasserstoffe (C6+)	0–0,5%

rer logistischer und gerätetechnischer Aufwand, zwei unterschiedliche Trägergase vorzuhalten, der Platzverbrauch ist wesentlich höher und nicht zuletzt gestaltet sich das Flaschengestell komplizierter (vier Trägergasflaschen anstelle von zwei Trägergasflaschen mit entsprechenden Umschaltsystemen).

Die Verwendung von Argon als alleiniges Trägergas löst zwar das Problem, den Wasserstoff optimal zu erfassen und zu bestimmen, jedoch zeigt die **Tabelle 2** deutlich, dass man bei allen anderen Komponenten eine erheblich niedrigere Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zwischen Trägergas und zu messender Substanz hat. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, ist ein Vergleich der Beträge der Leitfähigkeitsdifferenzen von Argon zu den zu messenden Komponenten wie Wasserstoff, Methan und Butan sehr hilfreich. Folgendes Ergebnis zeigt dieser Vergleich:

- Wärmeleitfähigkeitsdifferenz Argon zu Wasserstoff: 162,5 W/m*K
- Wärmeleitfähigkeitsdifferenz Argon zu Methan: 13,6 W/m*K
- Wärmeleitfähigkeitsdifferenz Argon zu Butan: 1,6 W/m*K

Somit ist sofort klar, dass die Genauigkeit der Gasbeschaffenheitsmessung stark eingeschränkt ist, wenn man Argon als alleiniges Trägergas einsetzt.

Als guter Kompromiss bietet sich Helium als Trägergas an [8]. Zum einen verzichtet man nicht auf die gewohnte Genauigkeit bei allen zu messenden Komponenten, bis auf die beim Wasserstoff, und zum anderen ist der logistische und gerätetechnische Aufwand minimiert. Bei dieser Lösung sind keine Änderungen am Flaschengestell notwendig. Dem steht als Nachteil die Anomalie vom Wasserstoff in Helium entgegen [9]. Jedoch ist Wasserstoff bis 5 % mit Helium analytisch messbar [10].

Bild 16 veranschaulicht die Anomalie des Wasserstoffes in Helium als Trägergas. Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeiten des Wasserstoffes mit der des Heliums (**Tabelle 2**), so sollte mit steigender Wasserstoffkonzentration im Trägergas Helium ein negatives Signal auftreten. **Bild 16** zeigt, dass das Gegenteil der Fall ist. Das Signal ist gegen die Erwartungen bis ca. 5 % positiv (Bereich I in **Bild 16**). Danach kehrt das Signal um, obwohl die Wasserstoffkonzentration im Trägergas Helium zunimmt (Bereich II in **Bild 16**). Mit weiterem Anstieg der Wasserstoff-Konzentration ab ca. 8 % Wasserstoff in Helium ist das Signal stetig negativ (Bereich III in **Bild 16**).

Nur die Bereiche I und III sind analytisch verwertbar. So kann mit Helium-Trägergas ein Messbereich von 0-5 % Wasserstoff realisiert werden. Benutzt man ein Gasgemisch aus 8 % Wasserstoff in Helium als Trägergas, so befindet man sich im Bereich III. Hier ist der Messbereich

nicht eingeschränkt. Jedoch wird das Gasgemisch bei den Herstellern für technische Gase als Prüfgas eingestuft. Somit ist dieses spezielle Trägergas teurer und auch die Lieferzeiten sind erheblich länger als reine technische Gase. Deshalb hat diese Lösung nur theoretischen Charakter. Wie bereits vorher dargelegt wurde, kann Argon als Trägergas für Messbereiche von 0-20 % und größer für Wasserstoff eingesetzt werden. In dieser Situation wird eine vergleichbare Anomalie nicht beobachtet.

Bild 17 zeigt die Kalibrierkurve für Wasserstoff bei der Verwendung von Helium als Trägergas. Die Kalibrierung wurde mit mehreren Prüfgasen unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration ermittelt. Die Konzentration des Wasserstoffes wurde dabei ausgehend von 0,05 % bis 14,7 % variiert. Es ist sofort zu erkennen, dass schon bei Wasserstoffkonzentrationen im ppm-Bereich ein negatives Signal gemessen wird. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeiten (**Tabelle 2**) würde man ein solches Verhalten erwarten. Jedoch, wie oben erklärt, steht dem die Anomalie des Wasserstoffes in Helium entgegen. Die Schlussfolgerung ist eindeutig: es liegt bei dem MGC^{flex} keine Anomalie des Wasserstoffes in Helium als Trägergas vor, da er auf moderner Nanotechnologie basiert. Das dosierte Volumen des Analyts ist sehr gering. Der Messung in einem WLD liegen zwei Prozesse zu Grunde: zum einem die Wärmeleitfähigkeit, und zum anderen die Wärmekapazitätsmessung. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung benötigt mehr Analyt. Somit kommt offenbar beim MGC^{flex} die Wärmekapazitätsmessung zum Tragen. Die Messung der Wärmekapazitätsmessung zeigt keine Anomalie, wie die Wärmeleitfähigkeitsmessung [Konversation mit Dr. Schley von Smartsim GmbH auf der „gat/wat 2018" in Berlin].

Somit ist es mit dem Chromatographen möglich, alle Erdgaskomponenten mit Helium als Trägergas zu messen. Auch kann ein Messbereich von 0-20 % Wasserstoff mit Helium als Trägergas realisiert werden. Der Vergleich mit der Kalibrierkurven traditioneller PGC zeigt dies sehr deutlich (**Bild 18**).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der MGC^{flex} kann in eichamtlichen (PTB-Zulassung in Vorbereitung) und nicht eichamtlichen Applikationen eingesetzt werden und das Problem für Mischanlagen lösen, da der Chromatograph den Wasserstoff separat misst und die Analysezeit von 45 Sekunden für Mischanlagen trotzdem ausreichend ist. Somit wird der Brennwert hochgenau, ohne den störenden Einfluss von Wasserstoff, wie bei den „korrelativen Systemen" in extrem kurzer Zeit zur Verfügung gestellt. Aktuell wird der MGC^{flex} in drei Gasstationen im nichteichamtlichen Verkehr eingesetzt. Zum einen wird er auf dem Hochdruckprüfstand der Qbig GmbH in Leer und zum anderen in einer Mischanlage und der Inline-Regelung der Gastransport Nord GmbH installiert.

Bild 15: System zur Bestimmung der Gasbeschaffenheit mit dem Prozessgaschromatograph MGC^{flex}

Tabelle 2: Wärmeleitfähigkeiten von verschiedenen chemischen Komponenten [7]

Substanz	Chemische Formel	Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
Wasserstoff	H_2	180,3
Helium	He	151,3
Methan	CH_4	34,1
Sauerstoff	O2	26,6
Stickstoff	N_2	25,8
Ethan	C_2H_6	21,2
Propan	C_3H_8	18,0
Argon	Ar	17,8
Kohlendioxid	CO_2	16,8
Butan	C_4H_{10}	16,2

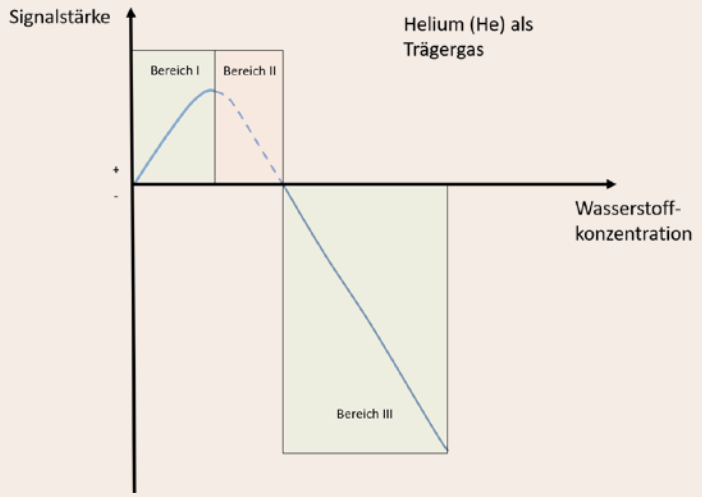

Bild 16: Anomalie des Wasserstoffes in Helium als Trägergas [9]

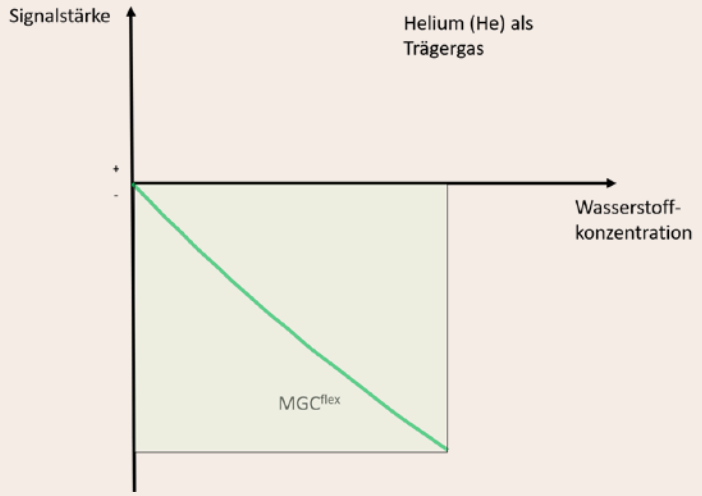

Bild 17: Kalibrierkurve von Wasserstoff mit Helium als Trägergas mit dem PGC von Typ MGC^{flex}

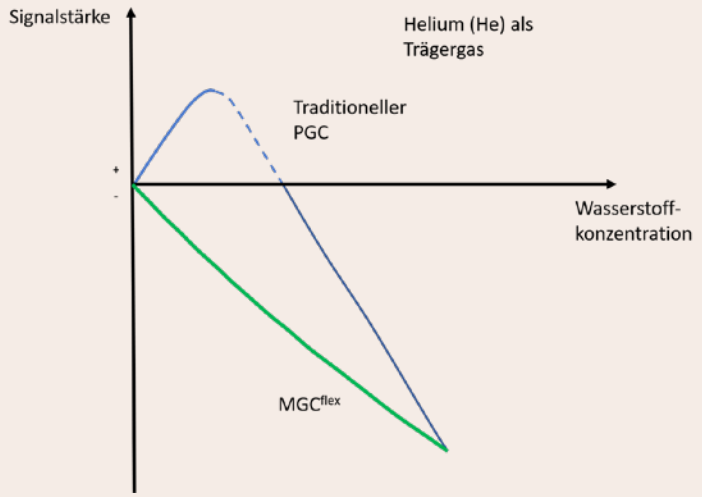

Bild 18: Vergleich der Kalibrierkurven traditioneller PGC und MGC^{flex}

Dank

Der Autor dankt der Qbig GmbH und der Gastransport Nord GmbH für Ihre Unterstützung und die Realisierung der MGC^{flex}-Installationen.

Literatur

[1] https://de.wikipedia.org/wiki/Korrelation

[2] „Korrelatives Gasbeschaffenheitsmessgerät EMC 500", Datenblatt RMG Messtechnik

[3] „gas-lab Q1: Gasbeschaffenheits-Messgerät", Datenblatt Elster GmbH

[4] *Zajc, A.* und *Ryll, Th.*: „Schnelle Bestimmung des Brennwertes mittels eines neuartigen Gasbeschaffenheitssensor", gwf-Gas+Energie, S. 790-796, 2016

[5] *Zajc, A.*: „Erfahrungen mit neuartigen Brennwertgebern zur Bestimmung des Brennwertes in < 15 Sekunden", Energie Wasser Praxis, energie | wasser-praxis 6/7, 54-58 , 2018

[6] Erdgas - Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (DIN EN ISO 6976:2016-12); Deutsche Fassung EN ISO 6976:2016

[7] *Zajc, A.*: Trends in der gesetzlichen Gasbeschaffenheitsmessung, in „Gasqualitäten im veränderten Energiemarkt – Herausforderungen und Chancen für die häusliche, gewerbliche und industrielle Anwendung"; Leicher, Jörg; Giese, Anne; Burger, Norbert (Hrsg.), DIV Deutscher Industrieverlag, 2014, S. 457-464

[8] *Sturm, H.; Suhr, J.* und *Zajc, A.*: Gasbeschaffenheitsmessung von neuen Erdgasqualitäten – Einspeisung von wasserstoffhaltigen Gasen, gwf-Gas | Erdgas, 2013, S. 684-687

[9] *Villabobos, R.* und *Nuss, G. R.*: Measurement of Hydrogen in Process Streams by Gas Chromatography, ISA Transactions, Vol. 4, No. 3, 1966, S. 281-286

[10] Innerstaatliche Bauartzulassung: PGC 9303, Zulassungsnummer 7.614 13.76, 2013

Autor

Dr. **Achim Zajc**
Meter-Q Solutions GmbH |
Butzbach |
Tel.: +49 6033 92 45 210 |
az@meterq.de