

# Nano-Gaschromatographie

## Innovative Bestimmung aktueller und zukünftiger Gasqualitäten

**Achim Zajc, Marco Snitjer, Kristina Helbig, Theo Anderbrügge und Markus Wolf**

Regel- und Messtechnik, Gasqualitäten, Nano-Gaschromatographie

Die Gasqualitäten in deutschen Erdgasnetzen haben sich in den letzten Jahren geändert und werden sich zukünftig auch weiter aus verschiedensten Gründen ändern. Um diesen neuen Marktanforderungen gerecht zu werden, ist es erforderlich, die eingesetzte Messtechnik, insbesondere die zur eichamtlichen Gasbeschaffenheitsbestimmung, an die neuen Anforderungen anzupassen und weiter zu entwickeln. Im Zuge der Weiterentwicklung steht nun ein Generationswechsel von der Micro-Technologie hin zur Nano-Technologie an. Der MGC<sup>flex</sup> der Firma Meter-Q Solutions ist der erste Nano-Prozessgaschromatograph. Im Kompetenzzentrum Gasqualität der Open Grid Europe GmbH (OGE) wurde die Leistungsfähigkeit des Nano-Prozessgaschromatographen ermittelt. Die Performance-Tests wurden mit Hilfe von Kalibriergasen gemäß DIN 51898-1 durchgeführt.

## Nano-process gas chromatography – innovative measurements for current and future gasqualities

The gas qualities in the German transport network have changed in recent years and will continue to change in the future for a variety of reasons. The analytical instrument technology for custody transfer measurements must also be further developed to meet the new market requirements. So is a generation change from micro-technology to nano-technology. The MGC<sup>flex</sup> from Meter-Q Solutions is the first nano-process gas chromatograph. In the laboratory of Open Grid Europe GmbH (OGE), the performance of the nano-process gas chromatograph was determined. The performance tests were produced with the help of calibration gases in accordance with DIN 51898-1.

### 1. Einführung

In Deutschland wird durch die eichpflichtige Erdgasmesung die an die Kunden gelieferte Energiemenge bilanziert. Um diese Energie zu ermitteln, sind zwei Messgrößen erforderlich: das Erdgasvolumen (Betriebs- und Normvolumen) und der Brennwert. Das Volumen wird mit Volumenmessgeräten, wie z. B. Ultraschall-, Turbinenrad- und Drehkolbengaszählern bestimmt. Für die Brennwertbestimmung/Gasbeschaffenheitsmessung kommen Prozessgaschromatographen (PGC) zum Einsatz [1].

Die Chromatographie ist eine ausgereifte Technologie und geht auf grundlegende Arbeiten zur Adsorptionschromatographie von Pflanzenfarbstoffen durch Michail Semjonowitsch Zwet (1903) zurück [2]. Danach ist die weitere Entwicklung der Chromatographie ins Stocken geraten und auch die Arbeiten von Zwet gerieten in Ver-

gessenheit. Der nächste Meilenstein in der Geschichte der Säulenchromatographie wurde kurz nach dem Zweiten Weltkrieg von Erika Cremer gesetzt. Von ihr wurde das erste Gaschromatogramm der Geschichte veröffentlicht. Es zeigt die Trennung von Luft und Kohlenstoffdioxid an Aktivkohle [3]. 1951 wurde ein erster Gaschromatograph im heutigen Sinne von Anthony Trafford James und A.J.P. Martin entwickelt. Ihre erste publizierte Arbeit 1952 zeigte die GC-Trennung von Carbonsäuren [4]. In dieser frühen Entwicklung der Gaschromatographie war diese Technik noch auf Laboranwendungen beschränkt. Bei der weiteren Entwicklung wurde dann aber rasch auch das Potenzial für Prozessanwendungen und deren Kontrolle erkannt. So zum Beispiel hat die Firma „Beckman Instruments“ mit dem „Model 120 Industrial Gas Chromatograph with Sample Handling and Series A Ana-

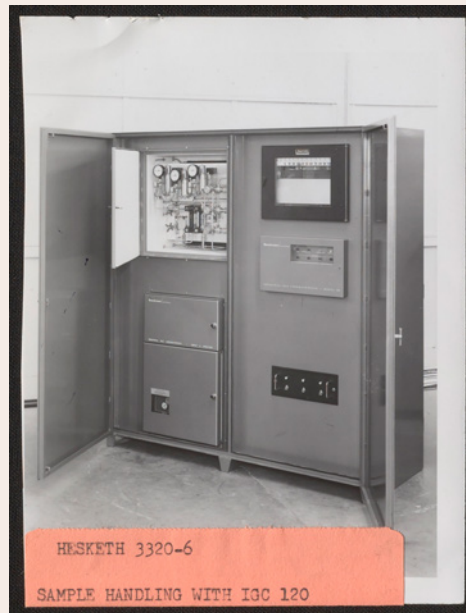
lyzer“ einen der ersten Prozessgaschromatographen bereits in den 1960iger Jahren auf den Markt gebracht. **Bild 1** zeigt das Model 120 von Beckman Instruments.

In **Bild 1** ist zu sehen, wie groß die Prozessgaschromatographen anfangs noch waren. Die Technik wurde in der Folgezeit stetig weiterentwickelt. Ein Meilenstein in der Entwicklung wurde Ende der 1980iger Jahre durch die Miniaturisierung der Gerätetechnik, den sogenannten Micro-Gaschromatographen, erreicht. Die Micro-Gaschromatographie beruht auf der sogenannten MEMS-Technologie (**M**icro-**E**lectro-**M**echanical **S**ystems). Bei ihrer Einführung wurde diese neue Technologie Anfang der 1990iger Jahre u. a. im damaligen Zentrallabor der Ruhrgas AG in Dorsten (heute die Open Grid Europe GmbH) ausführlich geprüft [6]. Zur gleichen Zeit wurden von der PTB in Braunschweig auch die ersten Prozessgaschromatographen für die eichamtliche Messung der Erdgaszusammensetzung und die Berechnung der brenntechnischen Daten zugelassen. Dieses war auch der Anfang vom Ende der bisher eingesetzten Kalorimeter, die in der Folgezeit durch Prozessgaschromatographen ersetzt wurden.

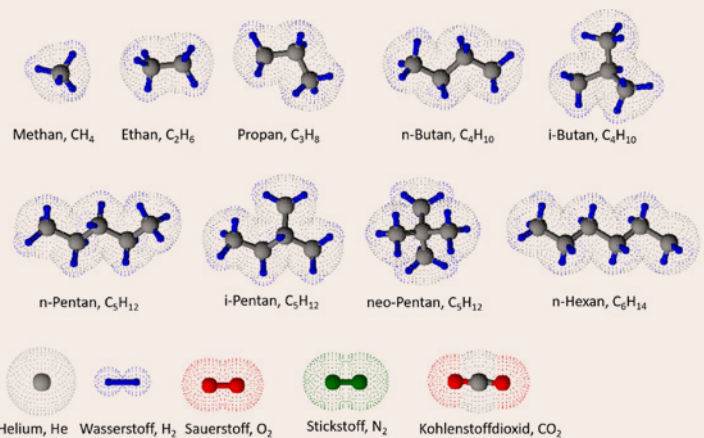
Vergleicht man die aktuellen Marktanforderungen (**Tabelle 1**) mit der Messtechnik zur Bestimmung der Gasbeschaffenheit bzw. des Brennwertes die zurzeit zugelassen ist, zeigt sich deutlich, dass nicht nur Weiterentwicklungen allein an der Peripherie (Computer, Software, Kommunikation etc.) die heutigen Herausforderungen lösen können. Es muss die ursprüngliche Technologie, und zwar die Gaschromatographie, nach fast 25 Jahren der Stagnation in diesem Bereich weiterentwickelt werden.

In **Bild 2** sind die chemischen Komponenten des Erdgases, die aktuell zur Brennwert- / Gasbeschaffenheitsbestimmung analysiert werden müssen aufgeführt.

Als Konsequenz aus der Miniaturisierung Anfang der 1990iger Jahre steht nun der Generationswechsel von der



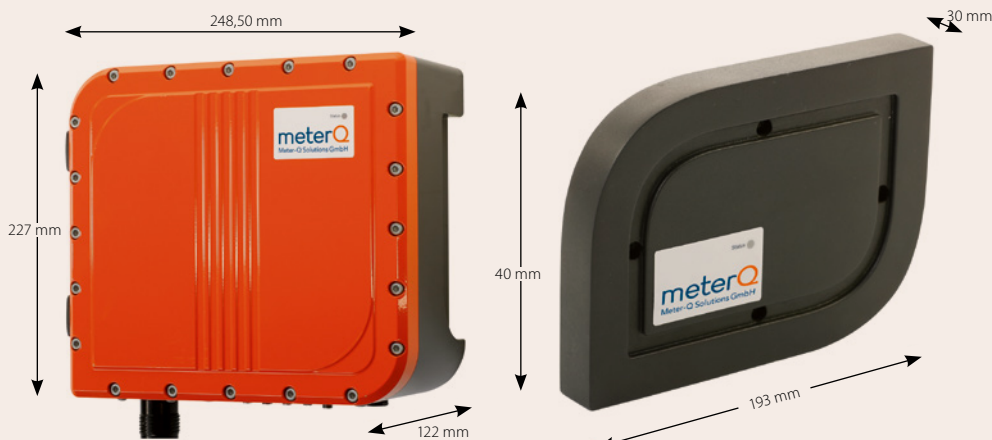
**Bild 1:** Model 120 Industrial Gaschromatograph mit Probenaufbereitung und Serie A Analysator der Firma Beckman Instruments [5]



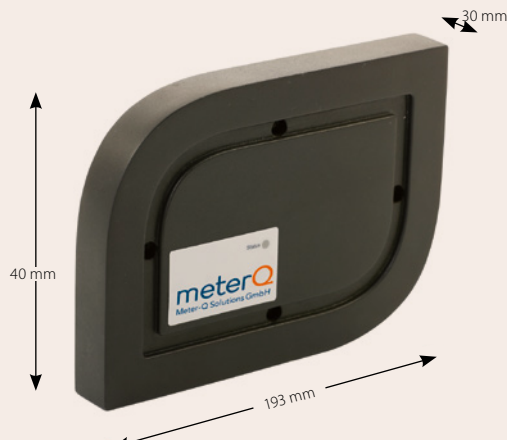
**Bild 2:** Erdgas Komponenten, die zur Brennwert-/Gasbeschaffenheitsbestimmung analysiert werden müssen.

**Tabelle 1:** Marktanforderungen

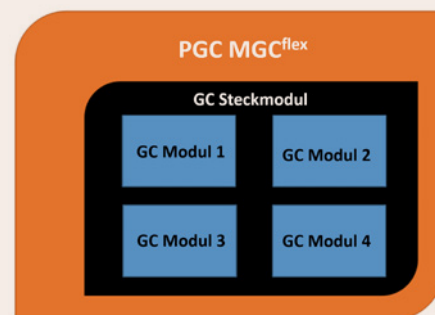
Marktanforderung	Aktuelle zugelassene Gerätetechnik
Zusätzlich <b>Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff</b> separat zu erfassen	Durch ein zusätzliches <b>Molekularsieb</b> -Modul gelöst. Je nach Wasserstoffgehalt ggf. zusätzlich Argon als Trägergas.
Gegebenenfalls <b>Helium</b> -Bestimmung	In Kombination mit <b>Molekularsieb</b> -Modul und <b>Argon</b> als Trägergas gelöst
L-/H-Gas Marktraumumstellung benötigt eichamtliche Bestimmung der Gasbeschaffenheit kleiner <b>eine Minute</b> , um Konditionierungsanlagen zu steuern	Die Analysezeiten betragen je nach Hersteller zwischen <b>3 und 4 Minuten</b>
Power-to-Gas macht es notwendig <b>Wasserstoff</b> mit Messbereichen von <b>0 bis 20 %</b> eichamtlich zugelassen zu messen	Dies ist nur mit <b>zwei Trägergasen möglich</b> (höherer Aufwand bei der Peripherie und Installation, sowie höhere Investitionskosten)
Neue Formfaktoren der <b>Gehäuse</b> , um mobile Applikationen zu verwirklichen	Aktuell sehr große (Gerätehöhen bis <b>183 cm</b> und Gerätebreiten mit bis zu <b>90 cm</b> ) und schwere Gehäuse ( <b>50 bis 75 kg</b> ).
<b>Reduktion von Emission</b> verursacht durch die Probenaufbereitung für Gasbeschaffenheitssysteme	Aktuell gibt es hier <b>keine Lösung</b> , der Verzicht auf den Bypass (verantwortlich für ca. 99 %) ist derzeit auf Grund der Formfaktoren der Gehäuse nicht möglich



**Bild 3:** MGC<sup>flex</sup> von Meter-Q Solutions GmbH.



**Bild 4:** GC-Steckmodul des MGC<sup>flex</sup>



**Bild 5:** Innerer Aufbau des GC-Steckmoduls des MGC<sup>flex</sup>

Micro-Technologie hin zur Nano-Technologie an. Ende 2018 wurde von der Firma Meter-Q Solutions GmbH mit dem MGC<sup>flex</sup> der erste Prozessgaschromatograph basierend auf Nano-Technologie auf dem Markt eingeführt [7].

## 2. Nano-Prozessgaschromatograph vom Typ MGC<sup>flex</sup>[7]

Der Prozessgaschromatograph MGC<sup>flex</sup> von Meter-Q Solutions GmbH (**Bild 3**) ist in der Lage bei einer Analysenzeit von nur 45 s 14 Einzelkomponenten zu bestimmen (inklusive Helium). Außerdem lässt sich durch die Nanotechnologie eine deutlich kompaktere Bauform für einen Prozessgaschromatographen erreichen. Aufgrund seiner Flexibilität ist der MGC<sup>flex</sup> u. a. einsetzbar in Netzkopplungspunkten, Biogaseinspeise- und Power-to-Gas-Anlagen sowie Konditionierungsanlagen (Mischanlagen).

Herzstück des MGC<sup>flex</sup> ist ein GC-Steckmodul (**Bild 4**). Das GC-Steckmodul beinhaltet bis zu 4 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 „Backflush to Detector“-Konfiguration ausgelegt.

Der Prozessgaschromatograph zeichnet sich durch eine bisher nicht erreichte Analysenlaufzeit und einem sehr kompakten Aufbau aus (248,5 mm x 227 mm x 122 mm, B x H x T). Besonders zu erwähnen ist, dass es sich bei dem Gehäuse, in das der PGC eingebaut ist, bereits um ein Exd-Gehäuse (ATEX Zone IIB+H<sub>2</sub>) handelt. Das Gewicht des MGC<sup>flex</sup> beträgt trotzdem nur ca. 15 kg.

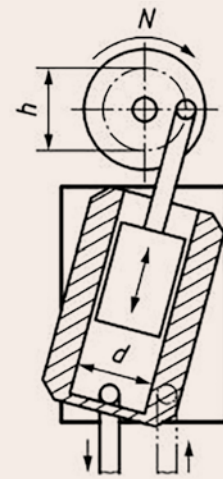
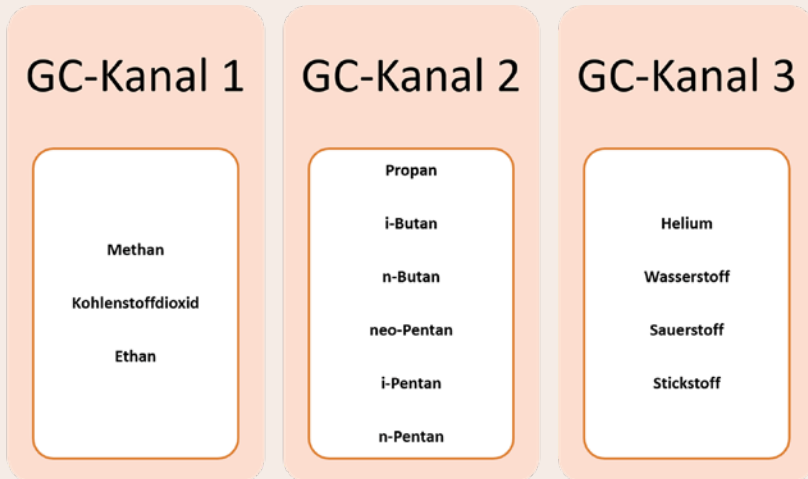
Die Aufteilung, welche Komponente mit welchem GC-Modul gemessen wird, ist in **Bild 6** veranschaulicht. Außerdem ist zu erkennen, dass das vierte Modul fehlt, da es für die Bestimmung der 14 Erdgaskomponenten nicht benötigt wird. Hier kann, je nach Kundenwunsch, ein

viertes Modul eingebaut werden, wie z. B. eine zweite Molsiebsäule mit Argon als Trägergas (Helium-Analytik).

## 3. Tests des Gaschromatographen MGC<sup>flex</sup>

Im Folgenden werden die Prüfgase, welche für die Tests eingesetzt wurden, beschrieben. Im Allgemeinen werden zertifizierte Prüfgase in Druckgasbehältern (Gasflaschen) zur Kalibrierung von Prozessgaschromatographen eingesetzt. Für die Prüfung bzw. Kalibrierung des Messbereiches einer Komponente, zum Beispiel 0-100 %, werden mehr Kalibrierpunkte als 0 % und 100 % benötigt. Hier muss man sich die Gasflaschen mit den gewünschten Konzentrationen, wie z. B. 20 %, 50 % und 80 % der zu bestimmenden Komponente, vorbehalten. Dies ist sehr kostspielig, umständlich und unflexibel. Alternativ zur Bereitstellung der Gase in Druckgasflaschen lassen sich diese auch mit genau definierter Zusammensetzung mittels Gasmischpumpen erzeugen [8, 9]. Dieser Weg ist erheblich flexibler und es können wesentlich mehr Kalibrierpunkte für die Kalibrierkurve genutzt werden. Da hier neben der Gasmischpumpe auch die Grundgase vorhanden sein müssen, eignet sich diese Kalibriermethode vor allem für den Laborbereich, z. B. für eine Grundkalibrierung oder einen Linearitätstest der Geräte.

**Bild 7** zeigt das Herzstück einer Gasmischpumpe, es besteht aus zwei oder mehr pneumatisch voneinander getrennten Kolbenpumpen. Die Kolbenpumpen werden durch einen gemeinsamen Motor mit Zahnraduntersetzung und Schaltgetriebe angetrieben. Aufgrund der eingestellten Untersetzungsverhältnisse ist das Verhältnis der Hubzahlen der einzelnen Kolbenpumpen zueinander eindeutig definiert. Die geometrischen Eckdaten der Kolbenpumpen sind eindeutig durch den Durchmesser der



**Bild 7:** Kolbenpumpe mit den rückgeführten SI-Größen: Zylinderdurchmesser  $d$ , Hubhöhe  $h$  und der Hubzahl  $N$  [8]

**Bild 6:** Zuordnung der zu messenden Komponenten pro GC-Kanal des MGC<sup>flex</sup>

Zylinder, die Hubhöhe der Kolben sowie durch die jeweilige Hubzahl bestimmt.

Die Zusammensetzung des erzeugten Kalibrier gases nach DIN 51 898 wird nicht durch Vergleichsmessung, sondern basierend auf den vorangestellten Daten berechnet, wobei Abweichungen vom idealen Gasgesetz mittels der in der DIN EN ISO 14912 angegebenen Rechenverfahren und Stoffdaten (Virialkoeffizienten) berücksichtigt werden müssen [10].

Die einzeln erzeugten Gasportionen (Hubvolumen) werden stetig zusammengeführt und homogenisiert und bilden so das gewünschte Gasgemisch. Da die geometrischen Hubvolumina konstant sind, werden unterschiedliche Gaszusammensetzungen durch Variation der Hubzahlen erzeugt. Die Kalibrier gasse, die so erzeugt werden, haben eine sehr hohe Genauigkeit.

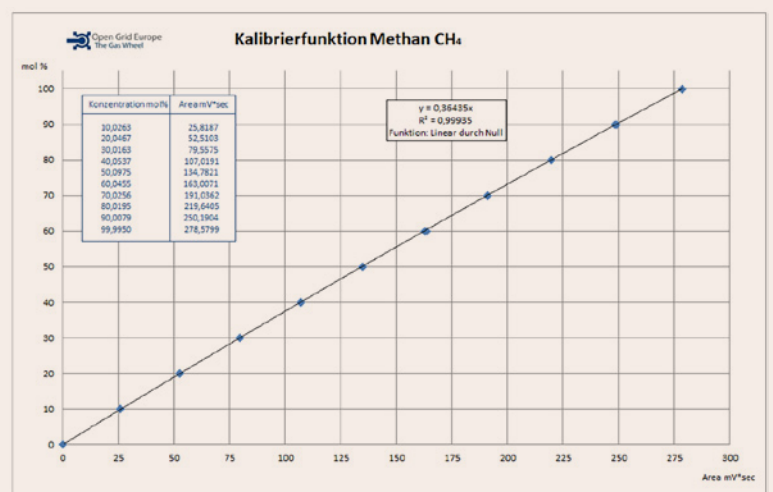
#### 4. Ergebnisse

Die Messergebnisse des MGC<sup>flex</sup> für die Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan und Butan (Messbereiche vom 0-100 %) sind in **Bild 8-11** dargestellt. Alle Kalibrierfunktionen sind linear und gehen durch den Nullpunkt. Die Regressionskoeffizienten sind besser als 0,998.

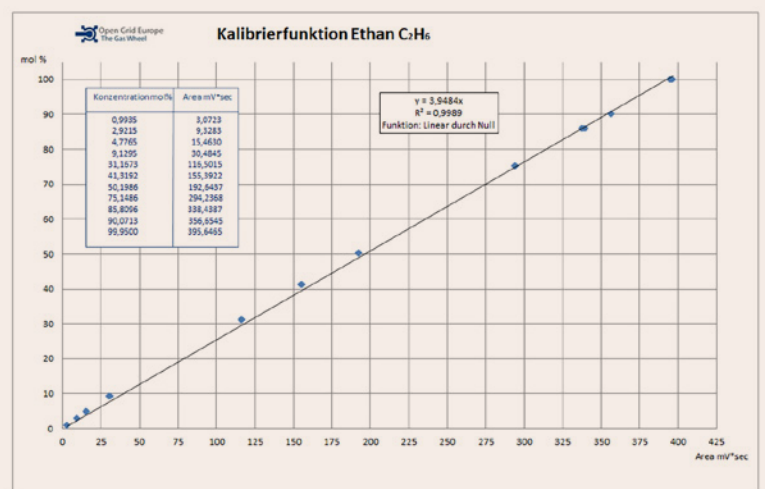
**Bild 12-15** zeigen die Kalibrierkurven für Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid. Die Kalibrierkurven für Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zeigen ein lineares Verhalten. Die Anpassungskurve für Kohlenstoffmonoxid muss quadratisch angepasst werden. Die Regressionskoeffizienten sind besser als 0,9999.

Die Wasserstoff-Kalibrierkurve ist in **Bild 16** veranschaulicht. Es fällt folgendes auf:

- Messbereich für Wasserstoff 0-50 % mit Helium als Trägergas



**Bild 8:** Kalibrierfunktion für Methan (0-100 Mol%)



**Bild 9:** Kalibrierfunktion für Ethan (0-100 Mol%)

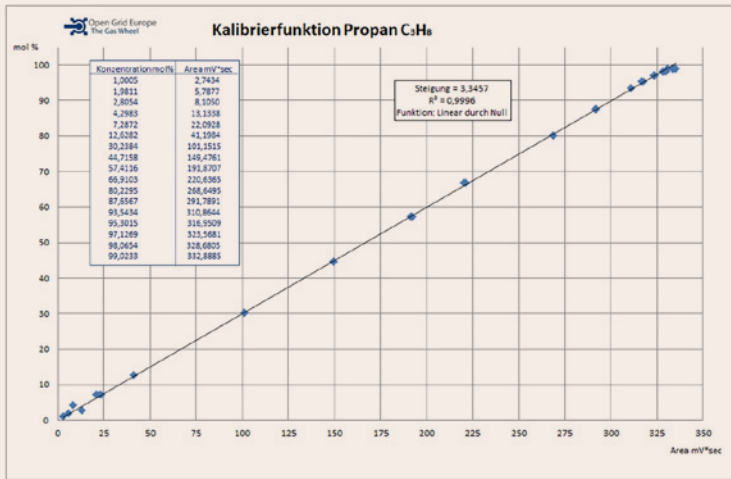


Bild 10: Kalibrierfunktion für Propan (0-100 Mol%)

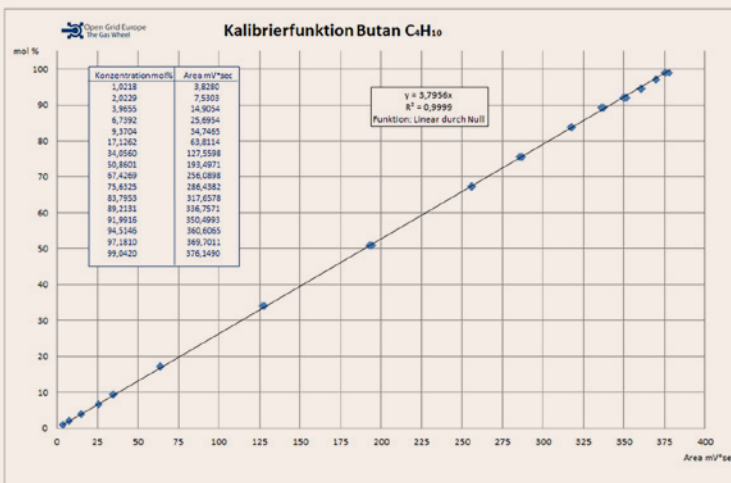


Bild 11: Kalibrierfunktion für Butan (0-100 Mol%)

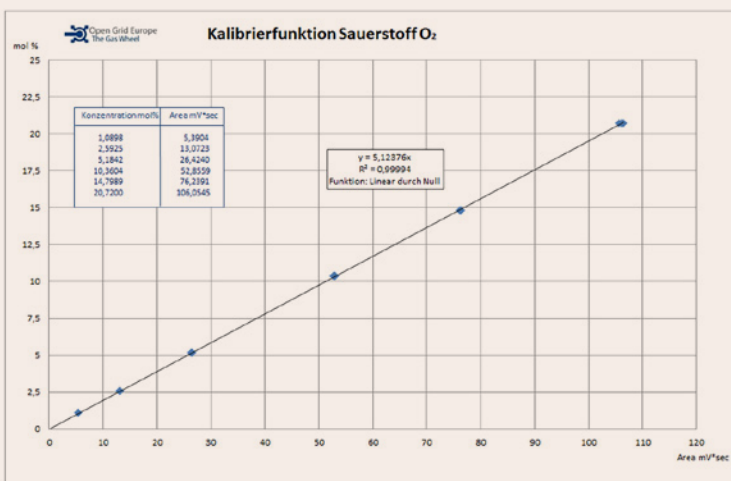


Bild 12: Kalibrierfunktion für Sauerstoff (0-20 Mol%)

- Quadratische Anpassung der Kalibrierkurve
- Regressionskoeffizienten von 0,9895

Hiermit wird das Ergebnis von Zajc [7] bestätigt, dass der MGC<sup>flex</sup> nicht das anormale Verhalten von Wasserstoff in Helium als Trägergas zeigt. In der Veröffentlichung von Zajc [7] konnte nur nachgewiesen werden, dass die Anomalie des Wasserstoffs in Helium nur bis 20 % Wasserstoff nicht auftritt. Die hier nun vorliegenden Werte beweisen, dass beim MGC<sup>flex</sup> bis 60 % Wasserstoff in Helium die Anomalie nicht auftritt.

**Bild 17** veranschaulicht die Anomalie des Wasserstoffes in Helium als Trägergas eines herkömmlichen Gaschromatographen. Im Vergleich dazu ist der Signalverlauf des MGC<sup>flex</sup> dargestellt. Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes mit der des Heliums, so sollte mit steigender Wasserstoffkonzentration im Trägergas Helium ein negatives Signal auftreten. **Bild 17** zeigt, dass beim MGC<sup>flex</sup> dies der Fall ist. Bei einem herkömmlichen Gaschromatograph ist das Gegenteil der Fall. Das Signal ist gegen die Erwartungen bis ca. 5 % positiv. Danach kehrt sich das Signal um, obwohl die Wasserstoffkonzentration im Trägergas Helium zunimmt. Mit weiterem Anstieg der Wasserstoffkonzentration, ab ca. 8 % Wasserstoff in Helium, ist das Signal stetig negativ.

Mit einem herkömmlichen Gaschromatograph kann mit Helium als Trägergas ein Messbereich von 0-5 % Wasserstoff realisiert werden. Benutzt man ein Gasgemisch aus 8 % Wasserstoff in Helium als Trägergas, so ist der Messbereich nicht eingeschränkt. Jedoch wird das Gasgemisch bei den Herstellern für technische Gase als Prüfgas eingestuft. Das spezielle Trägergas ist teuer und hat auch die typisch langen Lieferzeiten von Prüfgasen. Deshalb hat diese Lösung nur theoretischen Charakter. Wenn zusätzlich zum Helium, Argon als Trägergas bei herkömmlichen Gaschromatographen eingesetzt wird, so sind Messbereiche von 0-20 % und größer für Wasserstoff möglich.

Mit dem MGC<sup>flex</sup> ist es möglich, 0-20 Mol% Wasserstoff mit Helium als Trägergas zu messen und dabei auf das zweite Trägergas (Argon oder Stickstoff) zu verzichten. Das macht die Peripherie erheblich kompakter und aus Sicht der Investitions- und der Betriebskosten auch günstiger.

Für die eichamtliche Gasbeschaffenheitsbestimmung ist aktuell der Messbereich für Wasserstoff bis 25 % interessant. Die Kalibrierfunktion für diesen Bereich ist in **Bild 18** dargestellt. Die Korrelationsanpassung erfolgte mit einem Polynom 2. Grades, Regressionskoeffizient beträgt 0,9986.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Bedingt durch die in der nahen Zukunft anstehenden Änderungen in den Gaszusammensetzungen der transportierten Erdgase, insbesondere durch die Zumischung von Wasserstoff, ergeben sich geänderte Anforderungen an die verwendete Messtechnik. Der MGC<sup>flex</sup> ist bereits heute schon in der Lage alle zukünftigen Anforderungen zu erfüllen. Es zeigt sich, dass der Generationswechsel von der Micro-Technologie zur Nano-Technologie zu einer deutlich leistungsfähigeren Chromatographie führt.

Mit Hilfe von dynamisch erzeugten Kalibriergasen wurden die Kennlinien des ersten Nano-Prozessgaschromatographen von allen anorganischen Komponenten (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid) und organischen Komponenten (Methan bis Butan) ermittelt. Die verwendeten Kalibrier-gase mit genau definierter Zusammensetzung wurden mit Hilfe von Gasmischpumpen nach DIN 51898-1 hergestellt.

Hierbei zeigte sich, dass der MGC<sup>flex</sup> die 14 Erdgas-komponenten, die zur Brennwert-/Gasbeschaffenheits-bestimmung analysiert werden müssen, in 45 s analysieren kann. Die Messergebnisse für die Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan und Butan (Messbereiche vom 0-100 %) zeigen einen linearen Verlauf und gehen durch den Nullpunkt. Die Regressionskoeffizienten sind besser als 0,998.

Die Kalibrierkurven für Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zeigen ein lineares Verhalten. Die Anpassungskurve für Kohlenstoffmonoxid muss quadratisch angepasst werden. Die Regressionskoeffizienten sind besser als 0,9999.

Mit dem MGC<sup>flex</sup> ist es möglich 0-20 Mol% Wasserstoff mit Helium als Trägergas zu messen und dabei auf das zweite Trägergas (Argon oder Stickstoff) zu verzichten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Nano-Gaschromato-graphie der richtige Weg ist, um die aktuellen und zu-künftigen messtechnischen Herausforderungen der eich-amtlichen Gasbeschaffenheitsbestimmung zu lösen. Der MGC<sup>flex</sup> befindet sich aktuell in der PTB-Zulassung für den eichamtlichen Verkehr.

#### Literatur

- [1] Homann, K.; Hüwener, T.; Klöcke, B. und Wernekinck (Hrsg.): Handbuch der Gasversorgungstechnik. DIV Deutscher Indust-rieverlag, 2017
- [2] Tswett, M.: Adsorptionsanalyse und chromatographische Me-thode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls, Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 24, 1906, (384-393)
- [3] LC GC International, Vol. 3 No. 11
- [4] James, A. T. und Martin, A. J. P.: Gas-liquid partition chromato-graphy: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. Biochemical Jour-nal 50, 1952, (679-690)

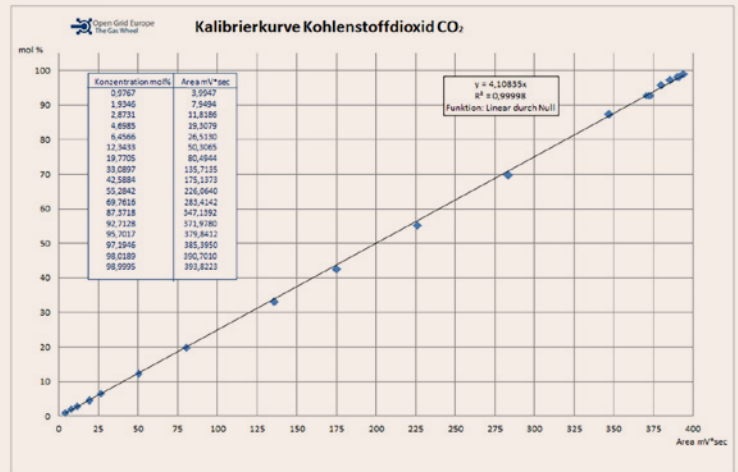


Bild 13: Kalibrierfunktion für Kohlenstoffdioxid (0-100 Mol%)

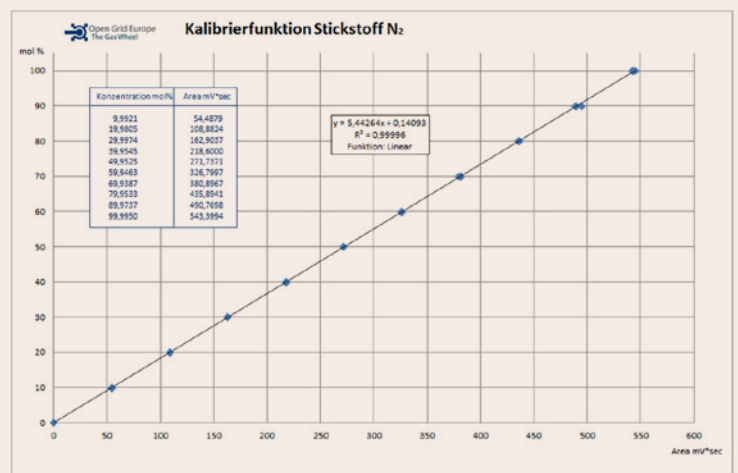


Bild 14: Kalibrierfunktion für Stickstoff (0-100 Mol%)

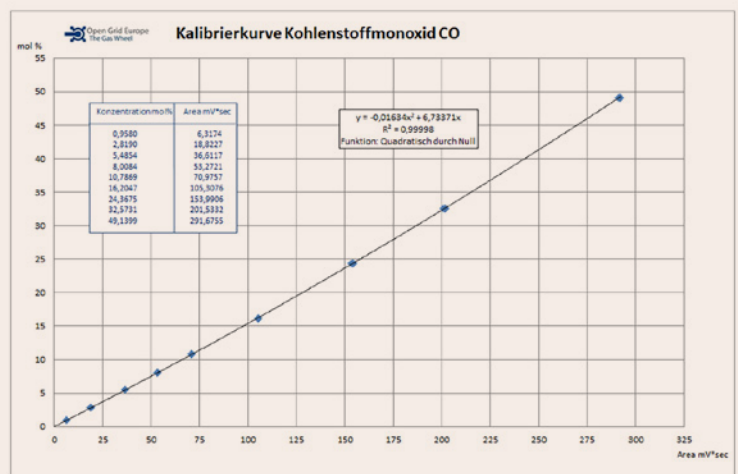


Bild 15: Kalibrierfunktion für Kohlenstoffmonoxid (0-50 Mol%)

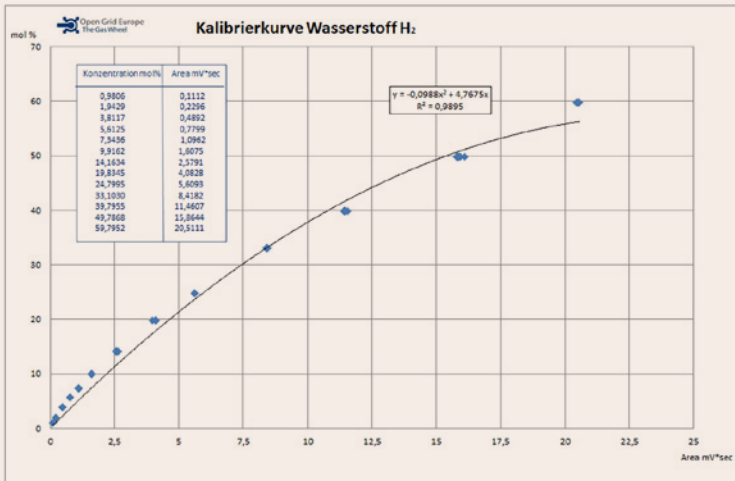


Bild 16: Kalibrierfunktion für Wasserstoff (0-50 Mol%)

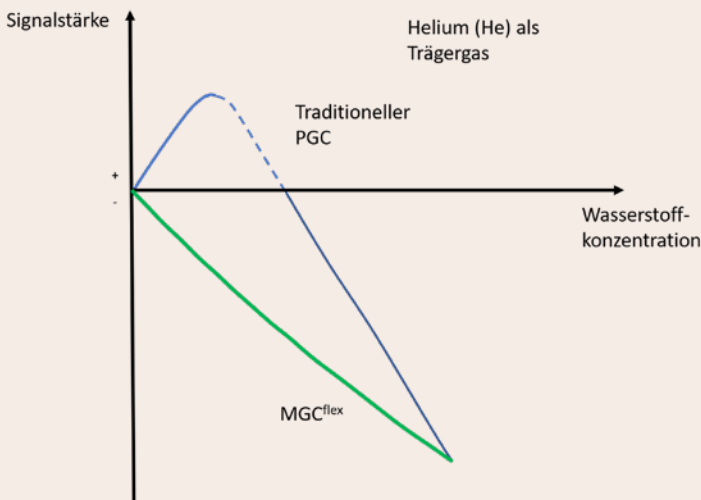


Bild 17: Vergleich der Kalibrierkurven herkömmlicher PGC und MGCflex [7]

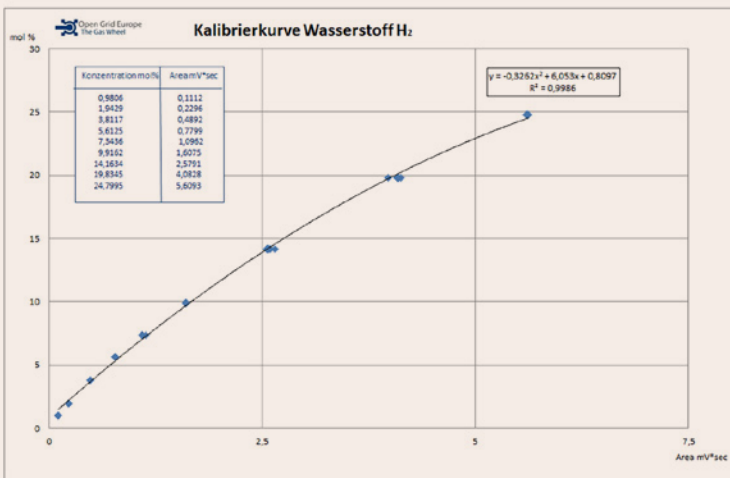


Bild 18: Kalibrierfunktion für Wasserstoff (0-25 Mol%)

- [5] <https://digital.sciencehistory.org/works/xd07gs881>
- [6] Anderbrügge, Th. und Kaesler, H.: Tragbarer Gaschromatograph zur Untersuchung von Gasgemischen. Gas Wärme International, 1992, (29-31)
- [7] Zajc, A.: Gasbeschaffheitsmessung in 45 Sekunden mit Hilfe der Prozessgaschromatographie. gwf Gas + Energie, 2018, (52-60)
- [8] DIN 51898-1: Gasanalyse – Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen – Teil 1: Herstellung aus reinen Gasen, mit CD-ROM, Mai 2014
- [9] ISO 6145-2: Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 2: Volumetrische Pumpen, August 2014
- [10] DIN EN ISO 14912: Gasanalyse – Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische, November 2011

Autoren



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



Marco Snitjer  
Open Grid Europe GmbH |  
Essen |  
Tel.: +49 201 3642-18675  
marco.snitjer@open-grid-europe.com



Kristina Helbig  
Open Grid Europe GmbH |  
Essen |



Theo Anderbrügge  
Open Grid Europe GmbH |  
Essen |  
Tel.: +49 201 3642-18627 |  
theo.anderbruegge@open-grid-europe.com



Dr. Markus Wolf  
Open Grid Europe GmbH |  
Essen |  
Tel.: +49 201 3642-18687 |  
markus.wolf@open-grid-europe.com