10. Workshop Gasmengenmessung – Gasanlagen – Gastechnik 2020

04. / 05. März

Vortrag 07

Nano-Gaschromatographie – Innovative Bestimmung von Gasbeschaffenheiten

Dr. Achim Zajc

Meter-Q Solutions GmbH

Abstrakt:

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 der Gaschromatographie steht nun ein Generationswechsel von der Micro-Technologie hin zur Nano-Technologie an. Die Firma Meter-Q Solutions GmbH hat mit dem MGC^{flex} den ersten Nano-Prozessgaschromatographen eingeführt. In diesem Beitrag werden die technischen Möglichkeiten des neuartigen MGC^{flex} vorgestellt. Außerdem werden neue, innovative Applikationsmöglichkeiten erörtert, die mit einer Micro-Technologie nicht möglich sind.

1. Einführung

In Deutschland wird durch die eichpflichtige Erdgasmessung 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 Prozess-gaschromatographen (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 Vergessenheit. 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 Potential 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 Analyzer“ einen der ersten Prozessgaschromatographen bereits in den 1960er Jahren auf den Markt gebracht. Die Abbildung 1 zeigt das Model 120 von Beckman Instruments.

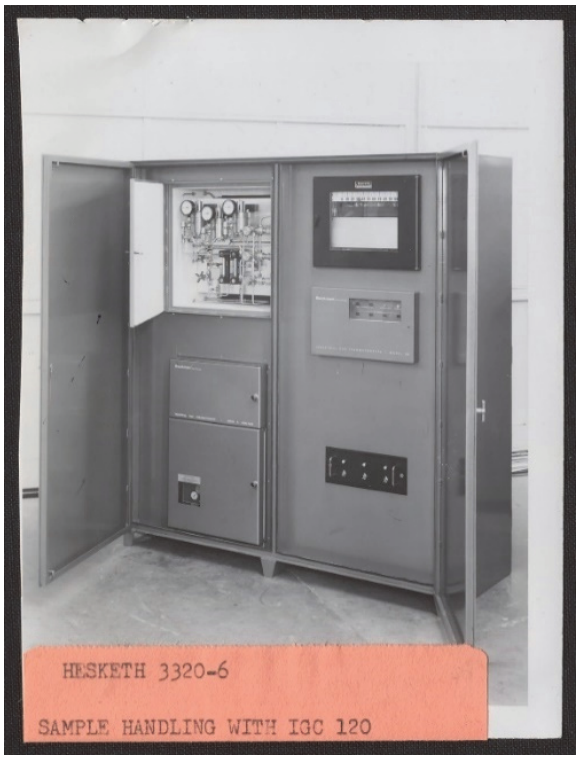


Abbildung 1: Model 120 Industrial Gaschromatograph mit Probenaufbereitung und Serie A Analysator der Firma Beckman Instruments [5]

In Abbildung 1 ist zusehen, wie groß die Prozessgaschromatographen anfangs noch waren. Die Technik wurde in der Folgezeit stetig weiterentwickelt. Ein Meilenstein in der Entwicklung wurde Ende der 1980er 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 1990er Jahre unter anderem 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 in der eichpflichtigen Brennwertbestimmung 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 an der ursprünglichen Technologie, und zwar der Gaschromatographie nach fast 25 Jahren der Stagnation in diesem Bereich weiterentwickelt werden.

Marktanforderung	Aktuelle zugelassene Gerätetechnik
Zusätzlich **Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff** separat zu erfassen	Durch ein zusätzliches **Molekularsieb**-Modul gelöst. Je nach Wasserstoffgehalt ggf. zusätzlich Argon als Trägergas.
Gegebenenfalls **Helium**-Bestimmung	In Kombination mit **Molekularsieb**-Model und **Argon** als Trägergas gelöst
L-/H-Gas Marktraumumstellung benötigt eichamtliche Bestimmung der Gasbeschaffenheit kleiner **eine Minute**, um Konditionierungsanlagen zu steuern	Die Analysezeiten betragen je nach Hersteller zwischen **3 und 4 Minuten**
Power-to-Gas macht es notwendig **Wasserstoff** mit Messbereichen von **0 bis 20 %** und zukünftig eventuell noch höhere H_2 Konzentrationen eichamtlich zugelassen zu messen	Dies ist nur mit **zwei Trägergasen** möglich (höherer Aufwand bei der Peripherie und Installation, sowie höhere Investitionskosten, größere Bauform, höhere Ausfallwahrscheinlichkeit)
Neue Formfaktoren (Größe, Gewicht, Form) der **Gehäuse**, um mobile Applikationen zu verwirklichen	Aktuell sehr große (Gerätehöhen bis **183 cm** und Gerätebreiten mit bis zu **90 cm**) und schwere Gehäuse (**50 bis 75 kg**).
Reduktion von Emissionen verursacht durch die Probenaufbereitung für Gasbeschaffenheitssysteme	Aktuell wird das komplette aus der Pipeline über den Bypass entnommene Erdgas über Dach abgeblasen. Es existiert hier **keine Lösung**, die auf den Bypass (verantwortlich für ca. 99%) verzichtet.

Tabelle 1: Marktanforderungen

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

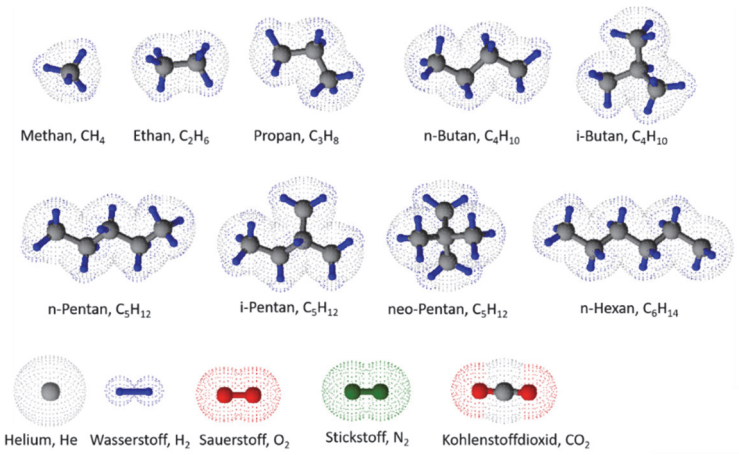


Abbildung 2: Erdgas Komponenten, die zur Brennwert- / Gasbeschaffenheitsbestimmung analysiert werden müssen.

Als Konsequenz aus der Miniaturisierung Anfang der 1990iger Jahre steht nun der Generationswechsel von der Micro-Technologie hin zur Nano-Technologie an. In 2018 wurde von der Firma Meter-Q Solutions GmbH mit dem MGC^{flex} der erste Prozessgaschromatograph basierend auf Nano-Technologie auf dem deutschen Markt eingeführt [7].

2. ***Nano-Prozessgaschromatograph vom Typ MGC^{flex} [7]***

Der Prozessgaschromatograph MGC^{flex} von Meter-Q Solutions GmbH (Abbildung 3) ist in der Lage bei einer Analysenzeit von nur 45 Sekunden 14 Einzelkomponenten zu bestimmen (inklusive Helium). Außerdem lässt sich durch die Nanotechnologie eine deutlich kompaktere Bauform für einen Prozessgaschromatographen erreichen. Aufgrund seiner Flexibilität und Schnelligkeit in der Analyse ist der MGC^{flex} hervorragend einsetzbar in Netzkopplungspunkten, Biogaseinspeise- und Power-to-Gas-Anlagen sowie Konditionierungsanlagen (Mischanlagen).

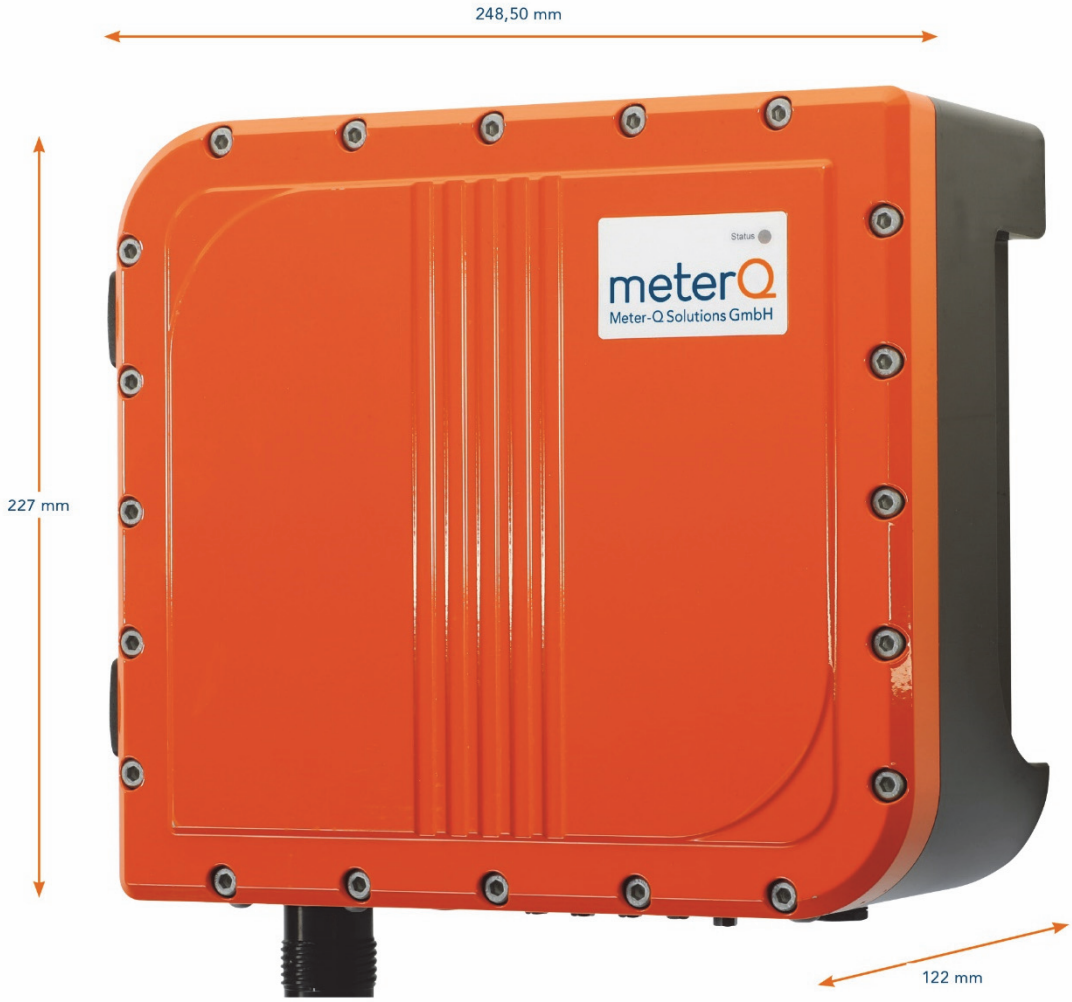


Abbildung 3: MGC^{flex} von Meter-Q Solutions GmbH.

Herzstück des MGC^{flex} ist ein GC-Steckmodul (Abbildung 4). Das GC-Steckmodul beinhaltet bis zu 4 voll funktionsfähige, einzelne GC-Module (Abbildung 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.

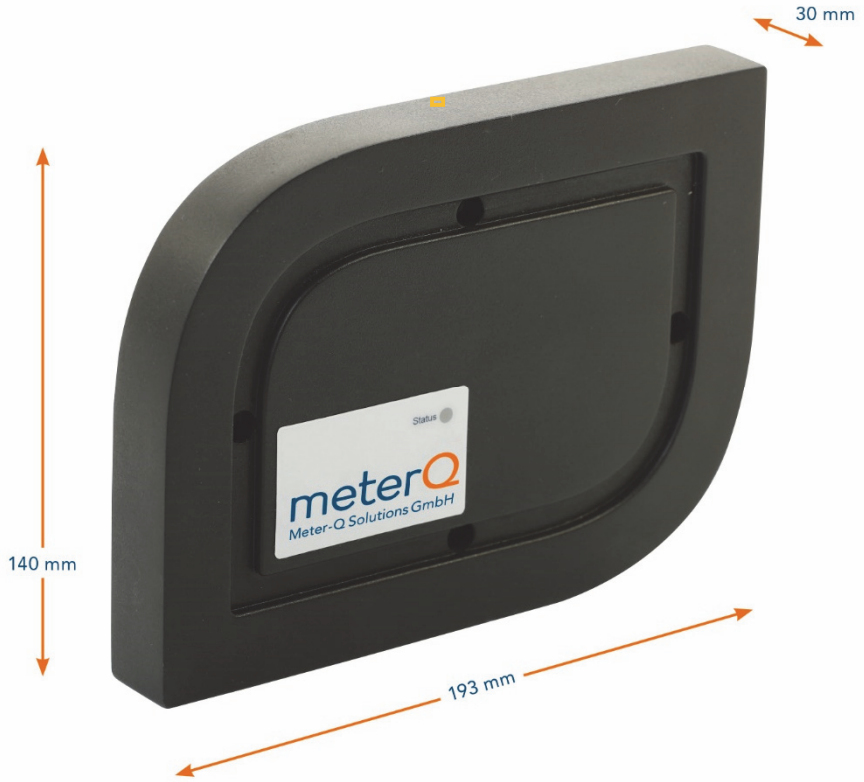


Abbildung 4: GC-Steckmodul des MGC^{flex}

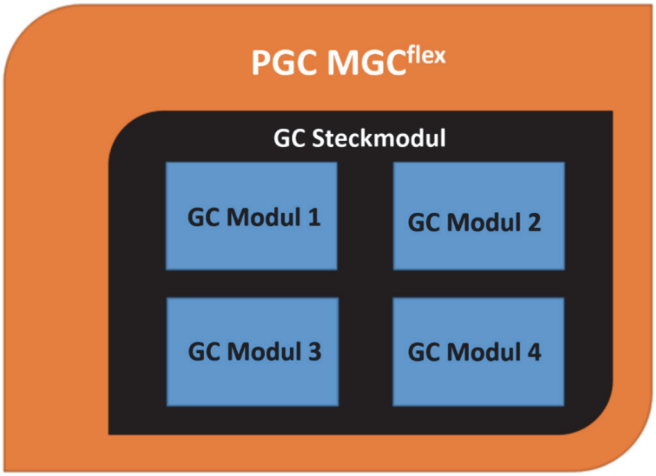


Abbildung 5: Innerer Aufbau des GC-Steckmoduls des MGC^{flex}

Der Prozessgaschromatograph MGC^{flex} 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**) aus. 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_2) handelt. Das Gewicht des MGC^{flex} inkl. Exd Gehäuse beträgt trotzdem nur ca. **15 kg**.

Die Aufteilung, welche Komponente mit welchem GC-Modul gemessen wird, ist in Abbildung 6 veranschaulicht. Dabei 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). Alle 14 Komponenten werden innerhalb einer Analysenzeit von 45 Sekunden bestimmt.

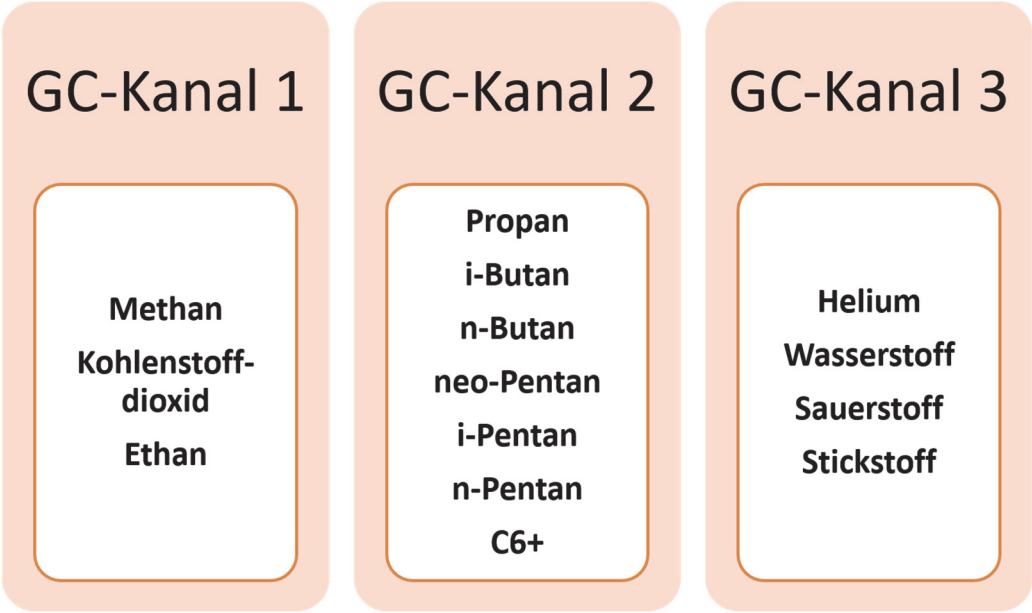


Abbildung 6: Zuordnung der zu messenden Komponenten pro GC-Kanal des MGC^{flex}

Die Wasserstoff-Kalibrierkurve ist in Abbildung 7 veranschaulicht [8]. Es fällt folgendes auf:

- Messbereich für Wasserstoff 0 bis 50% mit **Helium** als Trägergas
- Quadratische Anpassung der Kalibrierkurve
- Regressionskoeffizienten von 0,9895

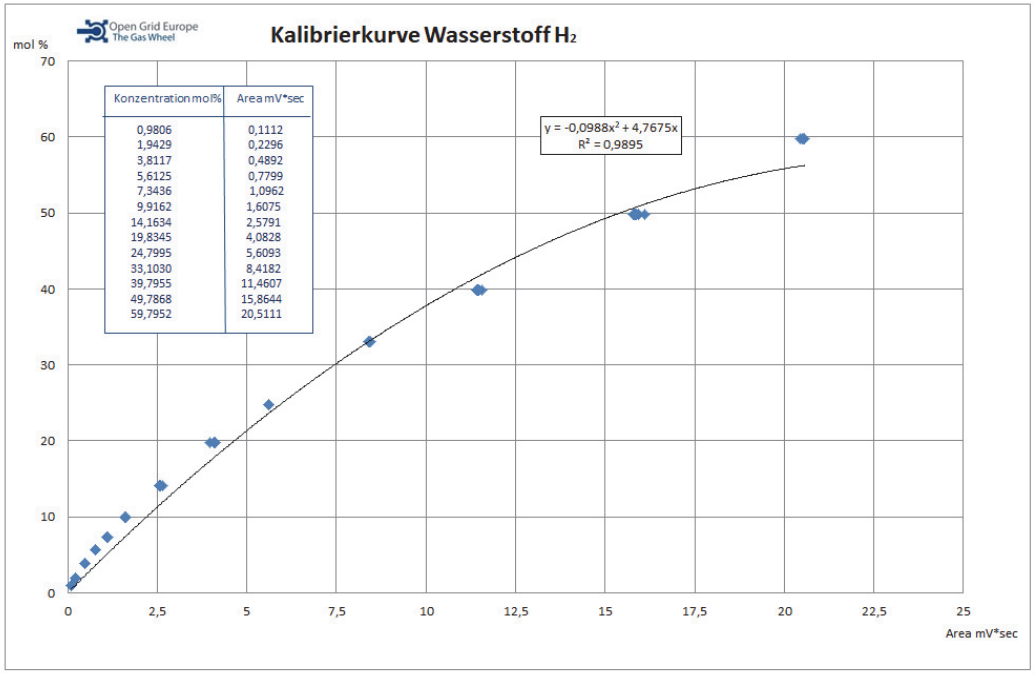
Die Abbildung 8 veranschaulicht die Anomalie des Wasserstoffes in Helium als Trägergas, die in allen herkömmlichen Gaschromatographen mit Mikrotechnologie beobachtet werden kann. Im Vergleich dazu ist der Signalverlauf des MGC^{flex} dargestellt, der diese Anomalie nicht aufweist. Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes mit der des Heliums, so sollte mit steigender Wasserstoffkonzentration im Trägergas Helium ein negatives Signal auftreten. Abbildung 8 zeigt, dass beim MGC^{flex} dies der Fall ist. Bei einem herkömmlichen Gaschromatographen 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 Wasserstoff-Konzentration ab ca. 8 % Wasserstoff in Helium ist das Signal stetig negativ.

Die Abbildung 7 beweist eindrucksvoll, dass beim MGC^{flex} bis 60 % Wasserstoff in Helium die Anomalie nicht auftritt.

Mit einem herkömmlichen Gaschromatographen kann mit Helium als Trägergas nur ein Messbereich von 0 bis 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. Nur wenn zusätzlich zum Helium z.B. auch Argon als zweites Trägergas bei herkömmlichen Gaschromatographen eingesetzt wird, so sind Messbereiche von 0 bis 20% und größer für Wasserstoff möglich.

Mit dem MGC^{flex} ist es möglich 0 bis 20 Mol% Wasserstoff mit Helium als einzigem Trägergas zu eichamtlich 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 Abbildung 9 dargestellt. Die Korrelationsanpassung erfolgte mit einem Polynom 2. Grades, dessen Regressionskoeffizient hervorragende 0,9986 (Abbildung 9) beträgt [8].



Konzentration mol%	Area mV*sec
0,9806	0,1112
1,9429	0,2296
3,8117	0,4892
5,6125	0,7799
7,3436	1,0962
9,9162	1,6075
14,1634	2,5791
19,8345	4,0828
24,7995	5,6093
33,1030	8,4182
39,7955	11,4607
49,7868	15,8644
59,7952	20,5111

Abbildung 7: Kalibrierfunktion für Wasserstoff (0 bis 50 Mol%) [8]

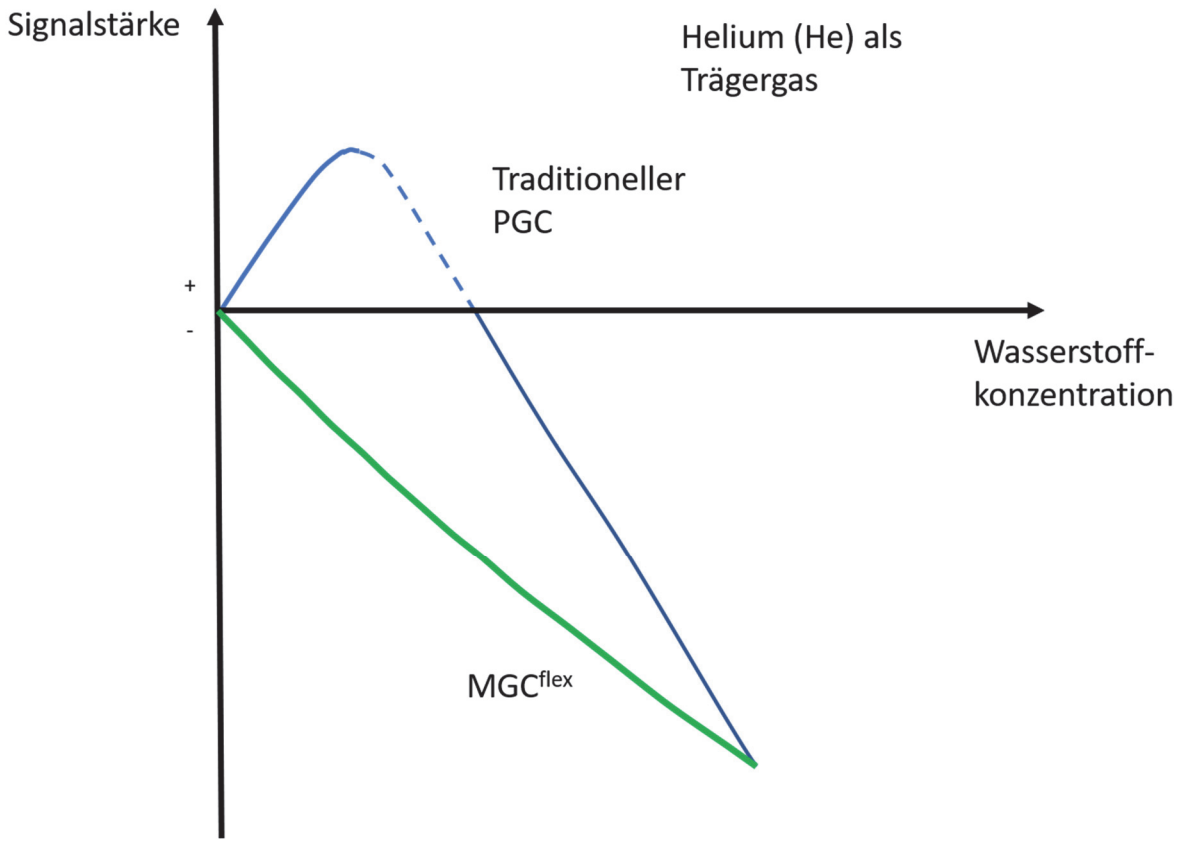


Abbildung 8: Vergleich der Kalibrierkurven herkömmlicher PGC basierend auf Mikrotechnologie und MGC^{flex} basierend auf Nanotechnologie [7]

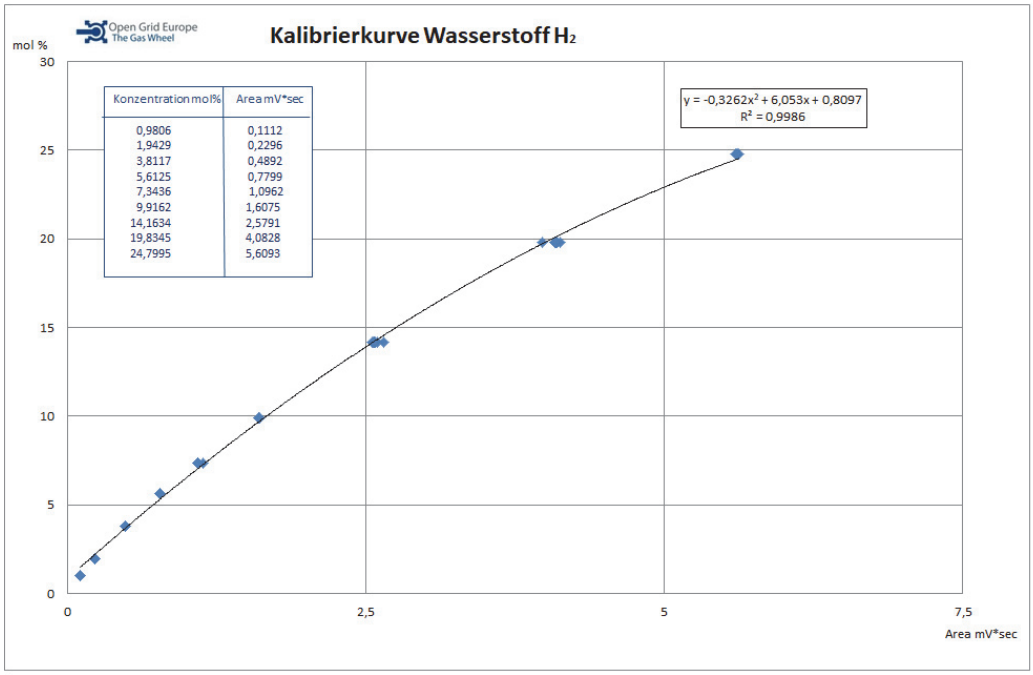


Abbildung 9: Kalibrierfunktion für Wasserstoff (0 bis 25 Mol%) [8]

3. ***Mobile Gasbeschaffenheitsmessung vom Typ MGC^{mobile} [9]***

Im Bereich der Gasbeschaffenheitsmessung und im Speziellen im Bereich der eichamtlichen Gasbeschaffenheitsmessung müssen seit einiger Zeit flexible, neue Wege beschritten werden, um die Anforderungen der Eichämter und der Abrechnung zu erfüllen. So wurde bei der Brennwertverfolgung in Verteilnetzen mit Hilfe einer Mobilen Gasbeschaffenheitsmessung in einem neun monatigen Feldversuch zur Validierung eines neuartigen Korrekturalgorithmus in Kombination mit Standardlastprofilen (SLP) und unter Verwendung weiterer Eingangsinformationen für jeden Netzknoten der Brennwert ermittelt [10, 11]. Ein mobiler Prozessgaschromatograph hat ebenfalls bei der Validierung eines neuen Rechenkerns für die Smart-Sim-Software zur Brennwertverfolgung geholfen [12].

Die Kernaufgabe eines mobilen Gasbeschaffenheitssystems ist es innerhalb kürzester Zeit Gasbeschaffenheitsmesswerte, sei es als Ersatz einer bestehenden Gasbeschaffenheits-messung (z. B. nach Meldung eines Systemausfalls oder zur Messwerterhaltung bei einer Stationsumrüstung oder -erneuerung) oder sei es an Netzknotenpunkten, die üblicherweise nicht mit einer Gasbeschaffenheitsmessung ausgerüstet sind, zu liefern. Die Einsatzgebiete einer mobilen Gasbeschaffenheitsmessung sind vielfältig:

- Überwachung von Rekonstruktionssystemen (Transportnetze)
- Als Back Up-System innerhalb von Transportnetzen
- Brennwertverfolgung (SmartSim / Verteilnetze)
- Ersatzmessung

- Netzkopplungspunkte
- Biogaseinspeise- und Power-to-Gas-Anlagen
- Gasmisch- und Konditionierungsanlagen
- Netzsegmente, die umgestellt werden, können komplett überwacht werden
- Exakte, eichamtliche Messung, wann die Umstellung abgeschlossen ist

Das bisherige, mobile Gasbeschaffenheitssystem besteht im Wesentlichen aus einem Anhänger / Klein-LKW, dessen Laderaum in zwei Räume aufgeteilt ist [13]. Im Prinzip kann man die Systemlösung in drei Teile unterteilen:

- Anhänger / Klein-LKW
- Gasbeschaffenheitsmessung (Ex-Bereich)
- Auswerteelektronik (Nicht Ex-Bereich)

Letztendlich besteht bei einer mobilen Gasbeschaffenheitsmessung die Herausforderung darin, ein Mess-System zu generieren, das es ermöglicht unter eichrechtlichen Bedingungen möglichst schnell und mobil reale Messwerte im Stör- oder Revisionsfall zu liefern, um die Ausfallzeiten so gering wie möglich zu halten. In Abbildung 10 ist der konstruktive Aufbau einer traditionellen mobilen Gasbesschaffenheitsmessung dargestellt.

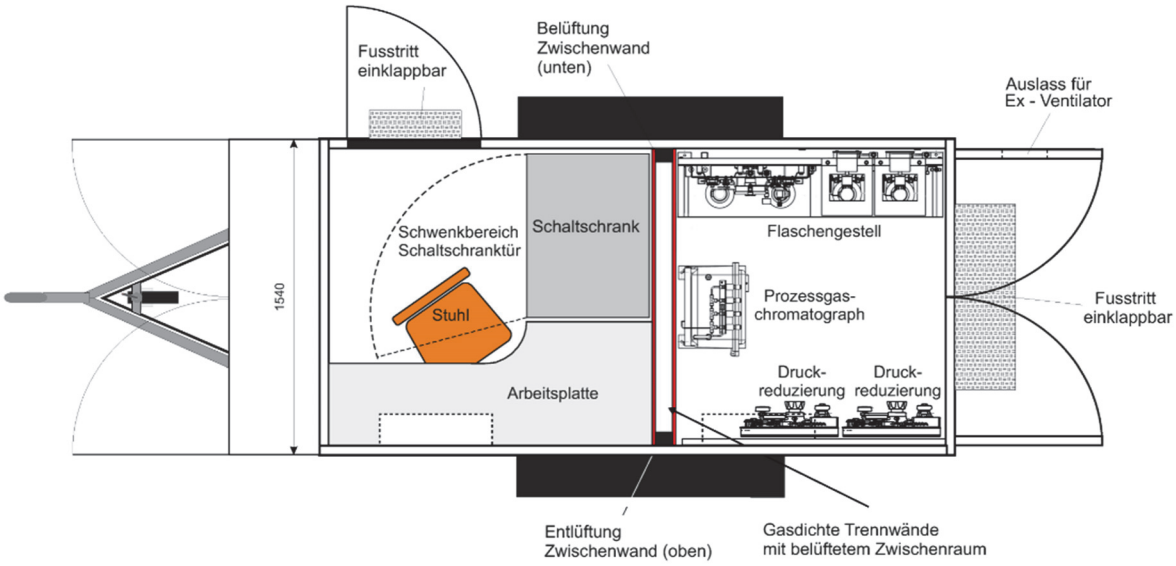


Abbildung 10: Herkömmlicher Aufbau einer mobilen Gasbeschaffenheitsmessung [13]

In den letzten Jahren hat sich die traditionelle Gasbeschaffenheitsmessung sehr bewährt und sehr gut Dienste geleistet. Jedoch hat sich auch herausgestellt, dass diese mobilen Systeme sehr schwer sein können. So kann das Gewicht einer mobilen Gasbeschaffenheitsmessung von ca. 2 Tonnen bis ca. 5 Tonnen variieren. Da solche Systeme unter Umständen auf nicht befestigtem Gelände bewegt werden, ist es leicht vorstellbar, dass es unter Umständen sehr schwierig sein kann, den Anhänger oder den Klein-LKW zu bewegen. Außerdem sind die

aktuellen mobilen Gasbeschaffenheitsmessysteme immer noch sehr groß und damit auch nicht so flexibel einsetzbar. Hier kann die Nanotechnologie punkten. Der Formfaktor des neuen MGC^{flex} kann seinen Vorteil klar ausspielen. Aktuell befinden sich sehr große (Gerätehöhen bis **183 cm** und Gerätebreiten mit bis zu **90 cm**) und schwere Gehäuse (**50 bis 75 kg)** im Einsatz**.** Der MGC^{flex} zeichnet sich durch einen 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_2) handelt. Das Gewicht des MGC^{flex} beträgt trotzdem nur ca. **15 kg.** Aufgrund dieser noch nie dagewesenen Kompaktheit, ist es möglich den PGC MGC^{flex} mobil in einen Alukoffer zu integrieren. Die Abbildung 11 veranschaulicht das Funktionsschemas des MGC^{flex} als mobile Gasbeschaffenheitsmessung im Alukoffer (MGC^{mobile}).

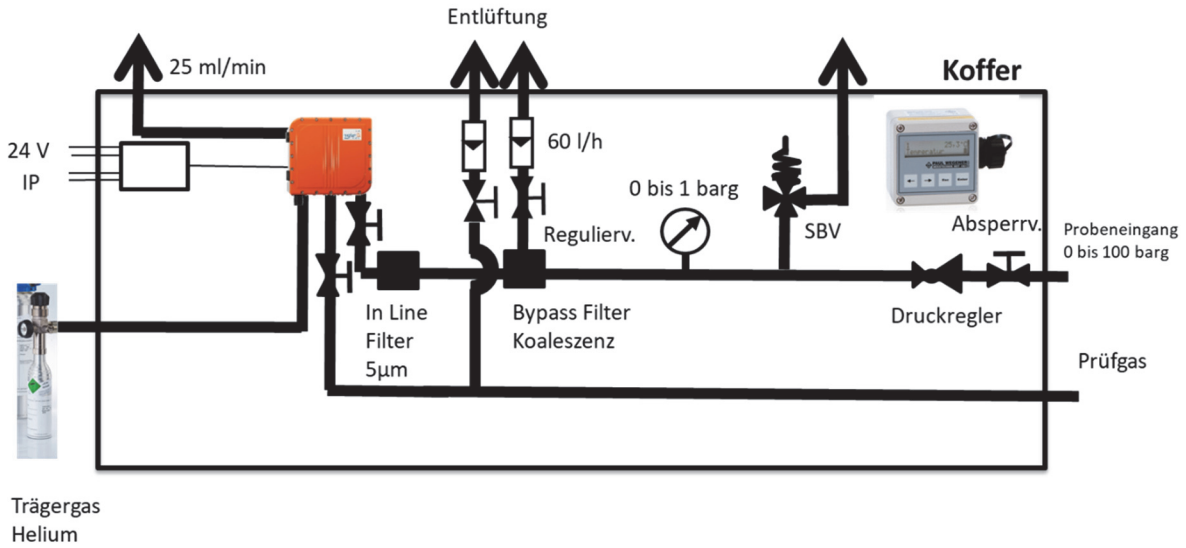


Abbildung 11: Funktionsschema der Kofferlösung MGC^{mobile}

Die Abbildung 12 zeigt die komplette mobile Gasbeschaffenheitsmessung inklusive der Druck- und Durchflussregelung sowie Filterung, Spannungsversorgung, Datenverbindung und Temperaturüberwachung als mobile Kofferlösung MGC^{mobile}. Die Vorteile der mobilen Gasbeschaffenheitsmessung als Kofferlösung liegen klar auf der Hand:

- Niedrige Investitionskosten
- Hohe Flexibilität
- Kurze Rüstzeit
- Sehr schnell einsatzbereit
- Außenmaße (H x B x T): 800 × 685 × 485 (mm)
- Gesamtgewicht: < 40 kg
- Sehr kompakte Bauform (kann im Kofferraum eines PKW´s transportiert werden)
- ATEX Zone 1
- Bis zu 4 gaschromatographische Module
- Bestimmung von 14 Einzelkomponenten

- Wasserstoffmessung bis zu 20% mit Helium als Trägergas, keine 2 unterschiedlichen Trägergase notwendig
- Sehr schnelle Zyklenzeit (< 1 Minute)
- Eichamtliche für Gasbeschaffenheitsmessung
- NeSSI – Aufbereitungssystem (Minimierung des Totvolumens)
- Inklusive Hochdruckreduzierstation (HDR)
- Temperaturüberwachung des Aufstellungsortes

Abbildung 12: Mobile Gasbeschaffenheitsmessung als Kofferlösung MGC^{mobile}

4. ***Direkte Gasbeschaffenheitsmessung vom Typ MGC^{transmitter} [7]***

Der aktuelle Stand der Technik der eichpflichtigen Brennwertmessung ist in Abbildung 13 dargestellt. Das zu messende Gas wird mit Hilfe einer Probenentnahmesonde aus der Gaspipeline im Transportnetz entnommen. Dabei befindet sich das Gas unter Pipelinedruck (typischerweise zwischen 50 und 100 barg – bei der Einspeisung regenerativer Gase entsprechend niedriger). Dieser Druck muss auf den Druck reduziert werden, mit dem der PGC arbeiten kann. Dieser Druck ist in der Regel < 2,5 barg. Bei der Druckreduzierung kühlt sich das Erdgas aufgrund des Joule-Thomson-Effektes ab. Somit muss das Gas über eine beheizte

Probenleitung zur Hochdruckreduzierstufe (HDR) transportiert werden. Hier erfolgt die Druckreduzierung des Gases. Anschließend wird das Gas über eine Leitung zum PGC geführt.

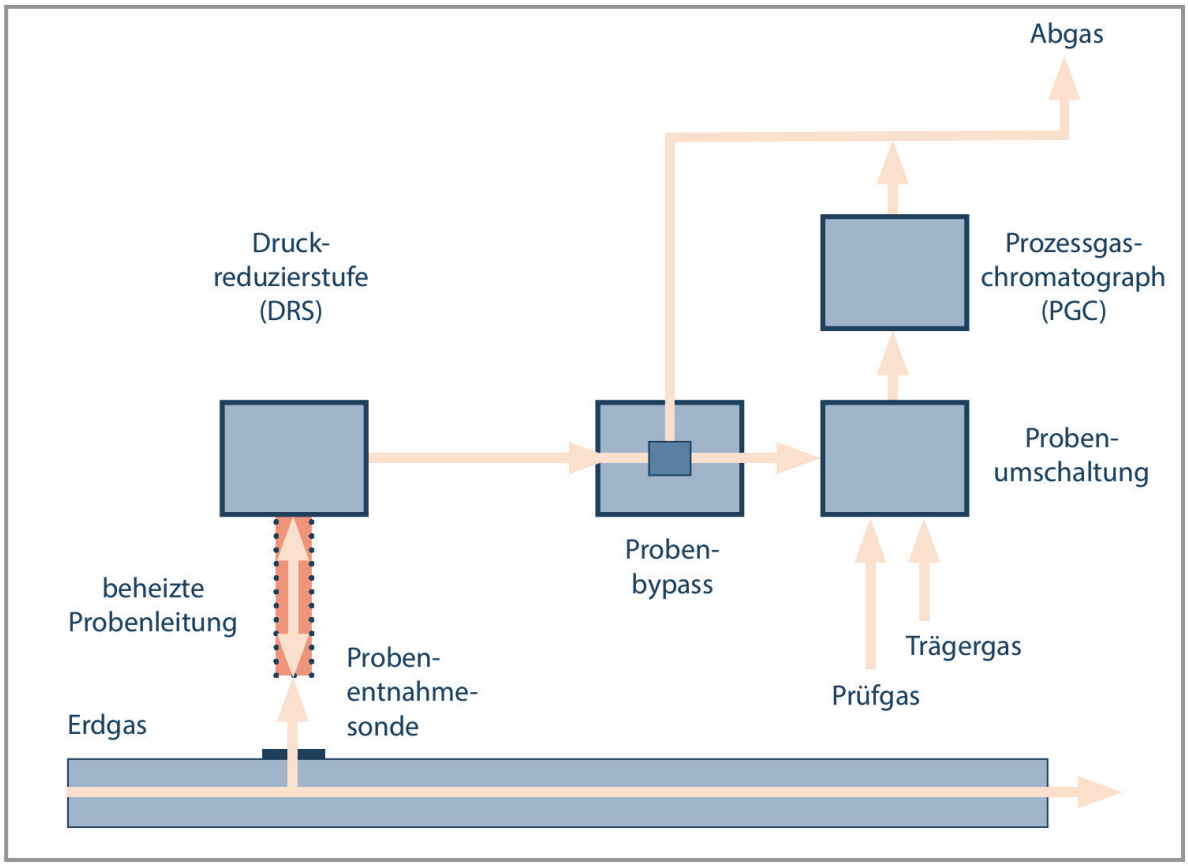


Abbildung 13: Blockschema einer herkömmlichen eichamtlichen Gasbeschaffenheitsmessung

Ein Nachteil bestehender Systeme besteht u.a. im Transportweg des Probengases von der Entnahmesonde im Leitungsnetz zum PGC, welcher sich in einem Gebäude (Gasmessstation) befindet, das sich, je nach örtlichen Gegebenheiten, nicht immer direkt neben der Erdgasrohrleitung befinden kann. Dieser Transportweg hängt somit von den lokalen Bedingungen ab und beträgt bei Erdgasmessstationen in der Praxis bis zu 100 Meter. Je nach Fabrikat benötigt der PGC unterschiedliche Probengasflüsse (ca. 25 bis 100 ml/min). Diese Durchflüsse sind zu gering, um das „Totvolumen“ der Entnahme/Probenleitung/ HRD/Probenleitung zu spülen. Damit die Probe, die vom PGC für die eichrechtlich notwendige Bestimmung des Brennwertes benötigt wird und damit das gemessene Ergebnis auch repräsentativ für das Erdgas in der Probenleitung ist, wird ein Bypass mit einem sehr viel höheren Durchfluss (abhängig vom Totvolumen - in der Regel mindestens um den Faktor 10 höher als der Durchfluss zum PGC) installiert. Das Gas aus der Bypass-Leitung wird nach dem Stand der Technik in die Atmosphäre über das Dach der Messstation abgeblasen und führt dadurch zu Methanemissionen. Aus der Summe des Bypass-Durchflusses und dem zum PGC geführten Probengas ergibt sich die Gesamtemission des Systems. Erdgas besteht zu

ca. 84 % bis 97 % aus Methan. Methan hat laut dem Kyoto Protokoll eine um den Faktor 21 höhere Klimaschädlichkeit als CO_2. Ein typischer Durchfluss im Bypass einer Brennwertmessstelle liegt bei etwa 0,1 bis 0,15 l/sec entsprechend ca. 500 l/h Erdgas (ca. 4.400 m³/Jahr) und entspricht damit einem CO_2-Äquivalent von ca. 200 t (ca. 100.000 m³) pro Jahr. Damit ist der Methaneintrag aus einer Brennwertmessstelle ein erheblicher negativer Einflussfaktor für das Klima. Unter Zugrundelegung, dass in Deutschland ca. 1.000 bis 1.500 PGCs in Erdgasnetzkopplungspunkten installiert sind, entsprechen die Bypass-Emissionen einem kumulierten CO_2-Äquivalent von 200.000 t bis 300.000 t pro Jahr für Deutschland.

Der finanzielle Verlust durch das Abblasen dieses Erdgases in die Atmosphäre liegt bei ca. 2.000 bis 4.000 € pro Jahr und Messstelle (bei einem Endverbraucherpreis von 5 ct/kWh) – volkswirtschaftlich (ohne Klimaeinflüsse) entspricht dieses einem Verlust für alle Brennwertmessstellen in Deutschland von ca. 3 bis 6 Mio. €/Jahr.

Als weiterer neuer Aspekt in der oben dargestellten Berechnung der finanziellen Nachteile kommt ab 2021 mit dem Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG) dazu. Ab diesem Zeitpunkt wird für eine Tonne CO_2-Emmisson mit 10 Euro steigend auf 35 Euro bis 2025 berechnet. Danach steigt der Preis linear bis 2030 auf 60 Euro pro Tonne [14] an.

Auf der Basis der Entwicklung eines kompakten PGC vom Typ MGC^{flex} für die eichpflichtige Analyse von Erdgas durch die Meter-Q Solutions GmbH ist die Idee eines PGC-Transmitters entstanden (Abbildung 14). Ziel des $MGC^{transmitter}$ ist die fast komplette Reduzierung der Methanemissionen (und Verluste) und die einfache, kompakte Installation vor Ort, direkt auf der Pipeline mit den entsprechenden Einsparungen für die Anwender sowie die universelle Einsetzbarkeit in Verbindung mit einer ausfahrbaren Entnahmesonde. Der $MGC^{transmitter}$ hat folgende Eigenschaften [15]:

- Messung der Einzelkomponenten des Erdgases (oder ähnlicher Gase wie SG, mit bis zu 20% Wasserstoff (H_2) angereichertes Erdgas, einzuspeisende Gase in das öffentliche Gasnetz aus Biogasanlagen, o.ä.) entsprechend der eichrechtlichen Vorgaben der PTB zur Energieabrechnung von Erdgasen
- Eichrechtliche Zulassungsfähigkeit des gesamten PGC Transmitters durch die PTB
- Einsatzmöglichkeit in Gasnetzen mit einem Druckbereich von 4 bar bis 100 bar absolut
- Umgebungs- und Gastemperaturen von -20°C bis + 45°C
- Direkte Installation des $MGC^{transmitter}$ in einer Baueinheit mit Probenentnahme und Gasaufbereitung auf der Pipeline
- Direkte Rückführung des Bypass-Gasstromes in die Pipeline ohne vorherige Druckreduzierung zur Vermeidung von „Totvolumen“ und vermeidbaren Methanemissionen

- Vormontage-, Eich- und Prüfmöglichkeit des kompletten Transmitters in der Werkstattfertigung
- Vor Ort Montage des PGC Transmitters mit 2 Personen ohne weitere Hebemittel mit max. 40 kg
- Optionaler Einbau in einen Schutzkasten mit Spannungsversorgungsanschluss 24V und der Möglichkeit der Datenkommunikation und Ferndatenabruf und -wartung
- Optionale Ausführung mit einer unter Betriebsdruck ausfahrbaren Entnahmesonde, um den Einsatz in allen Bereichen des Erdgasnetzes zu gewährleisten (Stichpunkt Molchfähigkeit der Pipeline)

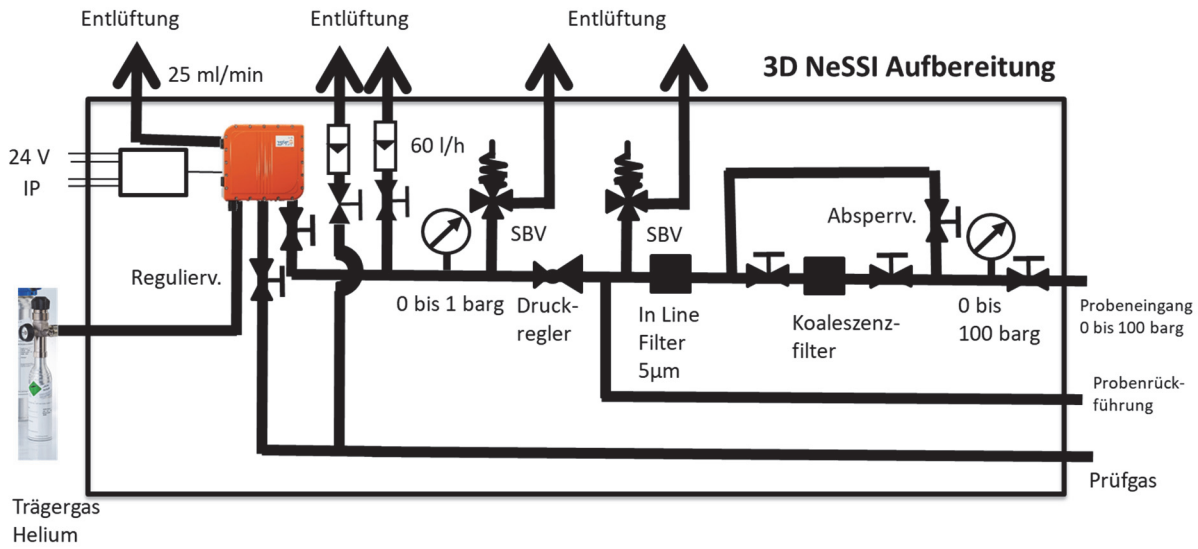


Abbildung 14: Funktionsschema des MGC^{transmitter}

Dazu wird der MGC^{transmitter} mit einer sehr kompakten Probenaufbereitung und der Probenentnahmesonde direkt auf der Gasleitung installiert (Abbildung 15). Dieser Aufbau wird erst durch den bereits vorentwickelten MGC^{flex} der Firma Meter-Q Solutions aufgrund des sehr kompakten Gehäuses mit einer Größe nur unwesentlich größer als ein DIN-A 4 Blatt und dem Gewicht von nur 15 kg möglich. Die Druckreduzierung ist integrales Bauteil in der Probenaufbereitung, so dass eine Beheizung der Probenleitung nicht mehr notwendig ist. Somit fallen folgende separate Bauelemente aus der aktuellen Installationsbauweise weg:

- Beheizte Probenleitung
- Separate Druckreduzierstufe
- Transportleitung
- Bypass

Im Vergleich dazu benötigt der herkömmliche Aufbau der Gasbeschaffenheitsmessung:

- Eine einfache Probenentnahme (ohne Rückführung) in der Pipeline
- Eine beheizte Zuführungsleitung (5 bis 100 m) beaufschlagt mit vollem Pipelinedruck (4 bis 100 bar)
- Eine separate Druckreduzierstation (HDR)
- Transportleitung zum PGC

- Separate Steuerungs-, Speicher- und Datenkommunikationseinheit in einem explosionssicheren Raum

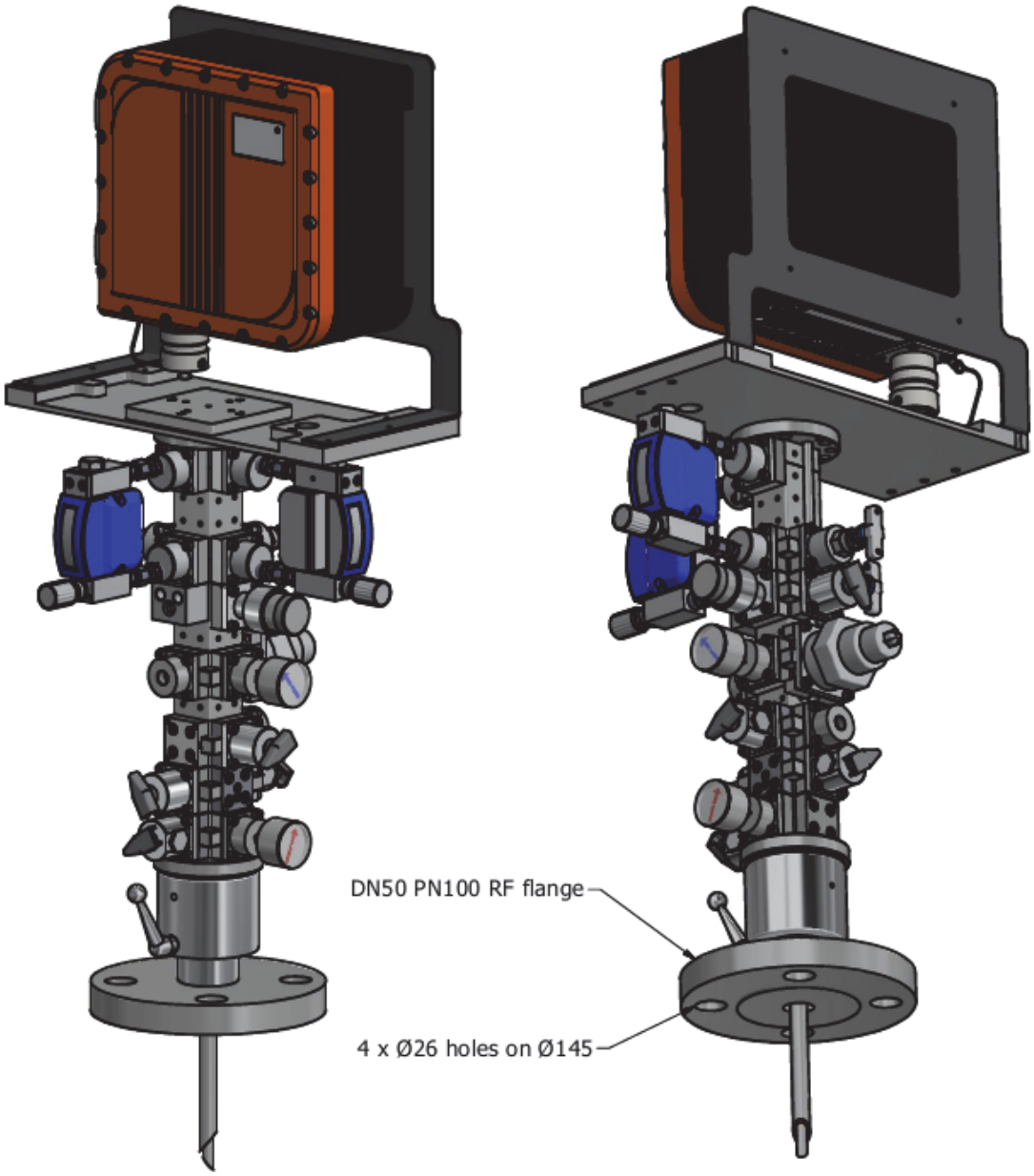


Abbildung 15: Aufbau des MGC[transmitter]

Durch die sehr kompakte Konstruktion kann der PGC-Transmitter (anstatt in der entfernt liegenden Messstation) direkt auf der Erdgasleitung installiert werden. Dadurch wird die Probenentnahme mit rückgeführtem Bypass direkt in der Pipeline auf der Entnahmestelle unterhalb des PGC-Transmitters durchgeführt und nur die für die Analyse notwendige Probe entnommen und im Druck reduziert. Als Resultat der direkten Entnahme werden die **Methanemissionen der Messstelle** auf den Probengasfluss des PGC mit ca. 25 bis 100 ml/min beschränkt (entsprechend ca. 13 bis 50 m³ Erdgas/Jahr und Messstelle) und damit um bis zu ca. **99% gegenüber dem herkömmlichen Verfahren reduziert**. Auch die

Installation vor Ort vereinfacht sich durch den Wegfall der beheizten und druckbeaufschlagten Zuführungsleitung und den Wegfall der separaten Hochdruckreduzierstufe (HDR) und den Wegfall der separaten Steuerungs- und Datenspeichereinheit (integriert im neuen PGC) erheblich. Weiterhin kann der PGC-Transmitter neben Erdgasnetzen auch für Wasserstoffnetze, Biogas-Einspeisungen und PtG-Applikationen eingesetzt werden.

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 veränderte Anforderungen an die verwendete Messtechnik. Der MGC^{flex} 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.

Der erste Nano-Gaschromatograph MGC^{flex} ist in der Lage alle 14 Erdgaskomponenten, die zur Brennwert- / Gasbeschaffenheitsbestimmung analysiert werden müssen, in 45 Sekunden zu analysieren. Mit dem MGC^{flex} ist es möglich 0 bis 20 (60%) Mol% Wasserstoff mit Helium als Trägergas zu messen und dabei auf das zweite Trägergas (Argon oder Stickstoff) zu verzichten.

Der MGC^{flex} ist aufgrund seiner sehr kompakten Bauform Ausgangspunkt und Basis für neue, bis dahin nicht möglichen Anwendungsmöglichkeiten. Als erstes dieser neuen Anwendungen ist der MGC^{mobile}. Hier ist ein komplettes eichamtliches Gasbeschaffenheitssystem in einem Alukoffer integriert. Bis heute waren dazu entweder ein PKW-Anhänger oder ein Klein-LKW notwendig. Die zweite neuartige Anwendung ist in Form des $MGC^{transmitters}$ realisiert worden. Hierbei ist es erstmals möglich mit einem PGC ohne Bypass die Gasbeschaffenheit zu bestimmen und damit für eine Reduktion der Emissionen um ca. 99% und auch die laufenden Kosten (Kosten für die Erdgasverluste, Abgabe für CO_2-Emissionen) pro Messpunkt erheblich zu reduzieren.

Die Ergebnisse und die Leistungsfähigkeit des MGC^{flex} zeigen, dass die Nano-Gaschromatographie der richtige Weg ist, um die aktuellen und zukünftigen messtechnischen Herausforderungen der eichamtlichen Gasbeschaffenheitsbestimmung zu lösen. Der MGC^{flex} befindet sich aktuell in der PTB-Zulassung für den eichamtlichen Verkehr.

6. Danksagung

Das Projekt „**PGC-Transmitter | Prozessgaschromatograph-Transmitter zur emissionsreduzierten Gasbeschaffenheitsbestimmung von Erdgas(-substituten)**“ (HA-Projekt-Nr.: 829/19-149) wird im Rahmen der Innovationsförderung Hessen aus Mitteln der LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlichökonomischer Exzellenz, Förderlinie 3: KMU-Verbundvorhaben gefördert. Das Projekt wird unter der wissenschaftlichen Begleitung des Fraunhofer Institut IEE in Kassel durchgeführt. Weitere Informationen unter www.innovationsfoerderung-hessen.de.

Der Autor dankt weiterhin der Gastransport Nord GmbH und der GASCADE Gastransport GmbH, dass sie sich an dem Forschungsprojekt beteiligen und Messstellen für die Erprobung (Feldtest) des MGC^{transmitters} zur Verfügung stellen.

7. Literatur

[1] Homann, K.; Hüwener, T.; Klöcke, B.; Wernekinck (Hrsg.): „Handbuch der Gasversorgungstechnik“, DIV Deutscher Industrieverlag, 2017

[2] Tswett, Michail: „Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls“, Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 24, 1906, (384-393)

[3] LC GC International, Vol. 3 No. 11

[4] A. T. James, A. J. P. Martin: “Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid”, Biochemical Journal 50, 1952, (679–690)

[5] https://digital.sciencehistory.org/works/xd07gs881

[6] Anderbrügge, Theo; Kaesler, Heribert: „Tragbarer Gaschromatograph zur Untersuchung von Gasgemischen“, Gas Wärme International, 1992, (29-31)

[7] Zajc, Achim: „Gasbeschaffenheitsmessung in 45 Sekunden mit Hilfe der Prozessgaschromatographie“, gwf Gas + Energie, 2018, (52 – 60)

[8] Zajc, Achim; Snitjer, Marco; Helbig, Kristina; Anderbrügge, Theo; Wolf, Markus: „Nano-Gaschromatographie – Der Schlüssel zur innovativen Bestimmung aktueller und zukünftiger Gasqualitäten“, gwf Gas + Energie, 2020

[9] Patentanmeldung EP 20 2019 004 724.7; Meter-Q Solutions GmbH; „Mobile Messanlage zur Durchführung einer Gasanalyse“; 2019

[10] Schley, P.; Schenk, J. und Hielscher, A.: „Brennwertverfolgung in Verteilnetzen: Teil Entwicklung und Validierung des Verfahrens“, gwf-Gas Erdgas, 552-556, 2011

[11] Schenk, J.; Schley, P.; Hielscher, A.; Fernandez, C. und Mäurer, S.: „Brennwertverfolgung in Verteilnetzen: Teil 2 – Auswertung Feldversuch und Implementierung“, gwf-Gas Erdgas, 676-683, 2011

[12] Hielscher, A.; Fiebig, C.; Schley, P.; Span, R. und Schenk, J.: „Brennwertverfolgung mit SmartSim – ein neuer Rechenkern zur Strömungssimulation“, gwf-Gas Erdgas, 736-742, 20140

[13] Zajc, Achim; Friedchen, Michael; „Mobile Gasbeschaffenheitsmessung“ , gwf-Gas Erdgas, 182-187, 2015

[14] Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG), 2019

[15] Patentanmeldung EP 19000307.9; Meter-Q Solutions GmbH; „Vorrichtung zur Beschaffenheitsmessung eines in einer Gasleitung strömenden Gases“; 2019