Gasbeschaffenheitsmessung von neuen Erdgasqualitäten – Einspeisung von wasserstoffhaltigen Gasen

Gasbeschaffenheit, Prozessgaschromatograph, Erdgas, Biogas, Power-to-Gas, Sauerstoff, Wasserstoff

Hannes Sturm, Jan Suhr und Achim Zajc

Die Veränderungen der Gasqualität im Erdgasnetz erfordern die zusätzliche Messung der Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff. Hierzu wird im Folgenden der neuartige Prozessgaschromatograph (PGC) 9303 vorgestellt, der erstmals in einem Gerät die Gasbeschaffenheit von Standard-Erdgas mit Wasserstoff und Sauerstoff eichpflichtig erfassen kann.

Gas quality measurement of extended natural gas including analysis of oxygen and hydrogen

Changes in gas quality in the natural grid require additional measurement of the components hydrogen and oxygen. Therefore, a new process gas chromatography system (PGC 9303) will be presented in the following, being able to measure gas quality of standard natural gas with the additional components hydrogen and oxygen in a single device. The PGC 9303 is approved for fiscal metering.

Das von der Bundesregierung gesetzlich verankerte Ziel, bis zum Jahr 2020 35 % unseres Strombedarfs und 18 % unseres gesamten Bruttoendenergiebedarfs über erneuerbare Energien zu beziehen [1], bedingt grundlegende Veränderungen der bestehenden Infrastruktur im Erdgassektor. Hierzu gehören die Einspeisung von Biogas in das bestehende Erdgasnetz sowie Power-to-Gas-Ansätze, die überschüssigen Strom aus erneuerbaren Energien, mittels Elektrolyse in Wasserstoff umwandeln und diesen direkt oder über das Verfahren der Methanisierung in Form von Methan dem Erdgasnetz zuführen.

RMG by Honeywell bietet mit dem neuen PGC 9303 nun weltweit erstmalig ein Gasbeschaffenheitsmessgerät an, das die Messung von Erdgas mit den zusätzlichen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff in einem Gerät eichfähig erfassen kann [2]. Für die notwendige Trennung der Komponenten verfügt der PGC 9303 mit

- Modul 1 (Methan, Kohlendioxid, Ethan),
- Modul 2 (Propan, iso-Butan, [n-Butan+neo-Pentan], iso-Pentan, n-Pentan, C6+) und
- Modul 3/Molsieb-Säule (Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff)

über drei Säulen, die bezüglich ihrer physikalischen Parameter auf die jeweiligen zu messenden Gasbestandteile optimiert sind. Die 12 gemessenen Komponenten umfassen *Methan, Kohlendioxid, Ethan, Propan, iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan, C6+,* und *Stickstoff* sowie zusätzlich *Wasserstoff* und *Sauerstoff*. Das gemessene neo-Pentan wird zusammen mit n-Butan erfasst. Näheres hierzu findet sich in Abschnitt 2.

Die messtechnische Erfassung der Einzelkomponenten erfolgt bei allen drei Säulen durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Dieser ist – wie auch der für die zeitgesteuerte Injektion des Messgases auf die Säule verantwortliche Injektor – aus MEMS[1]-basierter Technologie gefertigt. MEMS-Technologie zeichnet sich durch eine hohe Stabilität, deutlich engere Toleranzen im Vergleich zu herkömmlichen Fertigungsverfahren und – im Falle des Detektors – durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Das Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors basiert auf den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten vom Trägergas und den Einzelkomponenten. Als Trägergas wird ausschließlich Helium verwendet, das, mit Ausnahme von Wasserstoff, hohe Differenzen in der Wärmeleitfähigkeit zu allen zu messenden Komponenten aufweist [3]. Entsprechend ergibt sich eine hohe Reproduzierbarkeit und empfindliche Detektionsgrenze der Messwerte verbunden mit einem hohen Dynamikumfang der Messung.

[1] MEMS: Microelectromechanical Systems, Chip-basierte Fertigungstechnologie von Sensoren/Aktoren, auch als Mikrosystemtechnik bezeichnet

1. Spezifikationen

Tabelle 1 zeigt die eichamtlich zugelassenen Messbereiche des PGC 9303 nach der Bauartzulassung durch die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) [PTB13]. Als Trägergas wird auf allen Säulen Helium verwendet, im Gegensatz zu anderen Ansätzen, die zwei Trägergase oder alternative Trägergase abweichend vom Standard Helium nutzen. Insofern ist der Messbereich für Wasserstoff von 0 – 5 mol% hervorzuheben: Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen sowie einer bestehenden Anomalie der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff in Heliumträgergas ist hier mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor technisch keine weitere Erhöhung möglich [4, 3].

Für Propan und die Butane sind Messbereiche von 0 – 9 mol% bzw. 0 – 4 mol% zugelassen, was auf den Bedarf bei Verwendung des PGC 9303 in Verbindung mit Biogas-Einspeiseanlagen zurückzuführen ist. Bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgastransportnetz ist ggf. eine Anpassung des Brennwertes notwendig. Dieses als Konditionierung bezeichnete Verfahren besteht zumeist in einer Zumischung von Propan und/oder Butanen, sodass dieser Anteil im Vergleich zu natürlichen Erdgas lokal wesentlich höher ausfallen kann.

Für Kohlendioxid wurde ein Messbereich von 0 – 10 mol% zugelassen um z. B. auch Biogasapplikationen mit hohem Kohlendioxidanteil zu erfassen.

Als Kalibriergas dient 12M. Dieses Gemisch enthält alle 12 Komponenten, die vom PGC 9303 eichrechtlich gemessenen werden. Die Zykluszeit beträgt etwa 3,5 min/Messstrom, sodass im eichrechtlichen Betrieb maximal 4 Messströme pro Gerät möglich sind. Die Bedienung erfolgt über einen mit Touchscreen-Display ausgestatteten Steuerungsrechner (GC 9300), wie er in **Bild 1** (rechts) dargestellt ist.

Neben den in **Tabelle 1** dargestellten eichrechtlich erfassten Messgrößen Brennwert, Normdichte und Gasbeschaffenheit können weitere Größen wie Wobbe-Index, Dichteverhältnis (D_v), Heizwert (H_u) und unterer Wobbeindex (W_u) als betriebliche Messung ausgegeben werden.

2. Verzicht auf Einzelausweisung von neo-Pentan

Neo-Pentan (2,2-Dimethylpropan) als Einzelkomponente hat mit einer maximalen Konzentration von ca. 100 ppm nur einen geringen Anteil im natürlichen Erdgas [5]. Hinzu kommt die – wie in **Bild 2** dargestellt ist – vergleichsweise schlechte Trennung zur Komponente n-Butan, die einen erhöhten Aufwand in der Methode (physikalische Parameter, Mathematik) zur Folge hat. Ein Vergleich zeigt, dass die Brennwerte für neo-Pentan (3517,27 kJ/mol) und n-Butan (2879,63 kJ/mol) in der gleichen Größenordnung liegen [6]. In Absprache mit der PTB wurde daraufhin ein Verzicht der Einzelausweisung von neo-Pentan vorgenommen und dieser Flächenanteil des Chromatogramms stattdessen der Komponente n-Butan zugerechnet.

Tabelle 2 zeigt die Abweichungen von Brennwert, Normdichte und Zustandszahl nach der messtechnischen Zusammenfassung des neo-Pentan- und n-Butan-

Tabelle 1. Für den eichpflichtigen Verkehr zugelassene Messbereiche des PGC 9303 bei der Verwendung als Gasbeschaffenheitsmessgerät [2].

Brennwert	kWh/m³	7,19 – 16,03
Normdichte	kg/m³	0,69 – 1,11
Methan	mol%	65 – 100
Stickstoff	mol%	0 – 20
Ethan	mol%	0 – 15
Kohlendioxid	mol%	0 – 10
Propan	mol%	0 – 9
iso-Butan	mol%	0 – 4
n-Butan	mol%	0 – 4
neo-Pentan	mol%	zu n-Butan[2]
iso-Pentan	mol%	0 – 0,12
n-Pentan	mol%	0 – 0,12
C6+	mol%	0 – 0,3
Wasserstoff	mol%	0 – 5
Sauerstoff	mol%	0 – 5

***Bild 1**. PGC 9303 – Messwerk (links) und zugehöriger GC 9300 – Analysenrechner.*

[2] Der neo-Pentan-Anteil wird dem n-Butan-Anteil zugerechnet. Näheres hierzu befindet sich in Abschnitt 2.

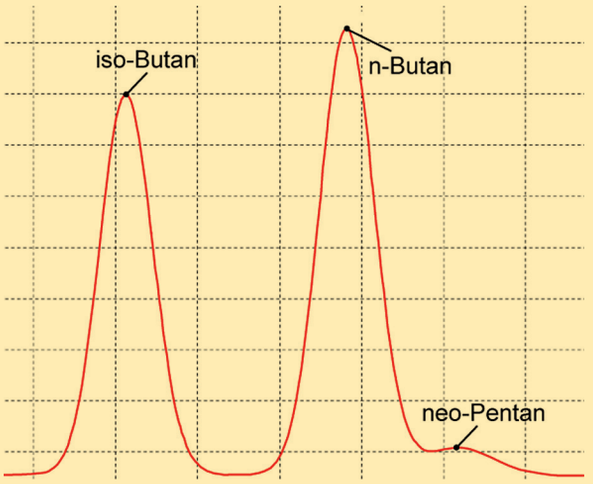


***Bild 2**. Ausschnitt des Chromatogramms (Modul 2) eines typischen Erdgases (Entnahmestelle Butzbach) mit den Komponenten iso-Butan, n-Butan und neo-Pentan. Deutlich zu erkennen ist die vergleichsweise schlechte Trennung sowie der Größenunterschied der Komponenten n-Butan (0,088 mol%) und neo-Pentan (0,006 mol%, 60 ppm).*

Tabelle 2. Relativer Fehler von Brennwert, Normdichte und Zustandszahl typischer Erdgase bei Hinzufügen des neo-Pentan-Anteils zu n-Butan. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe von GasCalc [8].

	Fehler / %		
	H_o	ρ_n	Z_n
Erdgas „Drohne“	-0,0028	-0,0025	< 0,0001
Erdgas „Ekofisk“	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Erdgas „Waidhaus“	-0,0025	-0,0014	< 0,0001

***Bild 3**. Der erste Prozessgaschromatograph vom Typ PGC 9303 der Firma RMG by Honeywell installiert in der Einspeiseanlage für „e-Gas“ in Werlte (Niedersachsen) [9].*

Anteils. Laut Eichordnung [7] ist für den Brennwert eine maximale Messunsicherheit von 0,8 % des Messbereichsendwerts sowie für die Normdichte 0,5 % des Messwerts zulässig. Aus den Werten der Tabelle geht hervor, dass die Abweichungen durch den Verzicht einer Einzelausweisung von neo-Pentan um mindestens zwei Größenordnungen kleiner sind als die Eichfehlergrenzen. Für die Zustandszahl sind die Änderungen nochmals um Größenordnungen geringer, sodass die Ausführung des PGC 9303 als eichfähiges Gasbeschaffenheitsmessgerät – mit späterer Umwertung zur Bestimmung von Brennwert, Normdichte und Zustandszahl – möglich ist.

3. Anwendung im Power-to-Gas-Bereich

In **Bild 3** ist der Prozessgaschromatograph vom Typ PGC 9303 der Firma RMG by Honeywell dargestellt, wie er in der „e-Gas“-Einpeiseanlage Werlte gebaut von Fa. Bohlen & Doyen realisiert wurde [9]. Die Anlage arbeitet nach dem Prinzip der Methanisierung: Hierbei wird das in einer Biogasanlage anfallende Kohlendioxid mit elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff über Katalysatoren in synthetisches Methan umgewandelt. Der Wasserstoff stammt aus überschüssigem Ökostrom, das synthetische Methan kann anschließend dem Erdgasnetz zugeführt werden. Der PGC 9303 dient der Sicherstellung der Gasqualität und arbeitet mit den in **Tabelle 1** aufgeführten Messbereichen [9]. Die Installation des PGC 9303 ist die erste dieser Art in Deutschland. Es ist auch der erste Prozessgaschromatograph, der eine PTB-Zulassung für diesen Anwendungsfall (erweiterte Erdgasanalyse (die zusätzliche Erfassung von Wasser- und Sauerstoff bis hin zu den Hexanen)) erhalten hat [2]. Wie bereits in Abschnitt 1 dargelegt, ist der Messbereich von Wasserstoff auf 0 – 5 mol% beschränkt bei dem Einsatz von Helium als Trägergas. Sollten in der Zukunft höhere Wasserstoffkonzentrationen zu messen sein, ist die Ausweichung auf ein anderes Trägergas wie z. B. Argon notwendig.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem PGC 9303 ergibt sich erstmals die Möglichkeit, Erdgas mit den zusätzlichen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff in nur einem Gerät die Gasbeschaffenheit eichpflichtig zu erfassen. Hierzu ist der PGC 9303 mit einer zusätzlichen Molsiebsäule ausgestattet, die eine Trennung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff ermöglicht. Aufgrund des geringen Mehrwertes wurde in Absprache mit der PTB auf die Einzelausweisung der Komponente neo-Pentan verzichtet und diese stattdessen dem n-Butan zugerechnet.

Mit der „e-Gas“-Einspeiseanlage Werlte wurde eine Anwendung präsentiert, die deutlich macht, dass die Messung von Erdgasen mit zusätzlichem Wasserstoff- und Sauerstoffanteil in Zukunft unverzichtbar sein wird.

Referenzen

[1] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG), Konsolidierte (unverbindliche) Fassung des Gesetzestextes in der ab 1. Januar 2012 geltenden Fassung.

[2] Bauartzulassung zum Prozessgaschromatograph (PGC) 9303, Juli 2013.

[3] *Zajc, A.*: Trends in der gesetzlichen Gasbeschaffenheitsmessung, gwf-Gas|Erdgas, 2012, S. 794-798

[4] *Villalobos, R.* und *Nuss, G. R.*: Measurement of Hydrogen in Process Streams by Gas Chromatography ISA Transactions 4, 1965, S. 281-286.

[5] *Shun-Ichiro et al.*: Geochemical Journal, Vol. 41, 2007, S. 57.

[6] Erdgas – Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (ISO 6976:1995 + Corrigendum 1:1997 + Corrigendum 2:1997 + Corrigendum 3:1999); Deutsche Fassung EN ISO 6976:2005.

[7] Eichordnung 1988. Zuletzt geändert durch Art. 1 V v. 06.06.2011.

[8] GasCalc-Software, http://www.eon.com

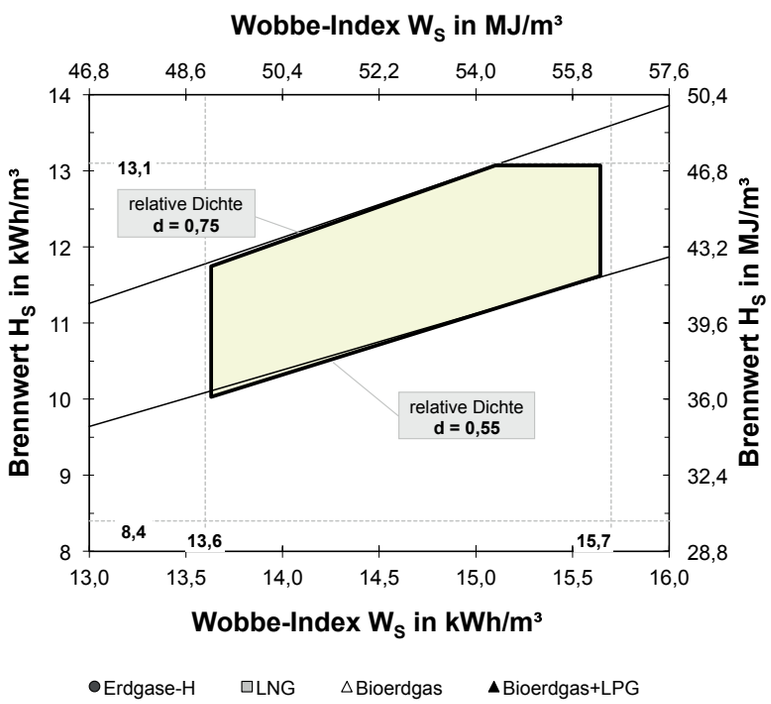
[9] *Völler, M.*:„e-Gas"- Bau einer Einspeisestation, Energie Wasser Praxis, 2013, S. 10-18.

Autoren

Hannes Sturm
Technische Entwicklung |
Honeywell Process Solutions,
RMG Messtechnik GmbH |
Butzbach |
Tel. + 49 6033 897-226 |
E-Mail: Hannes.Sturm@Honeywell.com

Jan Suhr
Technische Entwicklung |
Honeywell Process Solutions,
RMG Messtechnik GmbH |
Butzbach |
Tel. + 49 6033 897-195 |
E-Mail: Jan.Suhr@Honeywell.com

Achim Zajc
Product Marketing Manager, Gas Metering |
Honeywell Process Solutions,
RMG Messtechnik GmbH |
Butzbach |
Tel. + 49 6033 897-138 |
E-Mail: Achim.Zajc@Honeywell.com

Korrektur

In **Bild 2** der Veröffenlichung „Nitschke-Kowsky, P. u. a.: Gasbeschaffenheiten in Deutschland: Was zum Wobbe-Index gesagt werden muss. gwf-Gas | Erdgas 153 (2012) Nr. 6, S. 440–445" ist die Skalierung des Brennwertes bzw. des Wobbe-Indexes auf der Sekundärachse in MJ/m³ fehlerhaft (die Skalierung auf der Primärachse in kWh/m³ ist korrekt). Die korrigierte Fassung des Diagrammes ist rechts dargestellt.