

Trends in der gesetzlichen Gasbeschaffenheitsmessung

Achim Zajc

Einleitend werden unterschiedliche Konzepte und deren Anwendungsgebiete für die Gasbeschaffenheitsmessung vorgestellt und diskutiert. Die Vor- und Nachteile bzw. die Grenzen der einzelnen Konzepte werden erläutert. Desweiteren erfolgt ein Ausblick, wie der Autor die zukünftige Entwicklung der Gasbeschaffenheitsmessung einschätzt.

1. Einführung

Nach der Ablösung der Kalorimeter für die Bestimmung des Brennwertes von Erdgas durch den Prozessgaschromatographen war lange Jahre der Umfang der messenden chemischen Komponenten klar definiert. Hierbei wurden zur Ermittlung des Brennwertes folgende Komponenten durch den Prozessgaschromatographen gemessen:

Stickstoff (N_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), n-Butan ($n-C_4H_{10}$), iso-Butan ($i-C_4H_{10}$), n-Pentan ($n-C_5H_{12}$), iso-Pentan ($i-C_5H_{12}$), neo-Pentan ($neo-C_5H_{12}$), n-Hexan (C_6H_{14}).

Im November 2007 wurde von der Vollversammlung für das Eichwesen eine neue „Technische Richtlinie TRG 14: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“ verabschiedet [1]. Dadurch wurden die Anforderungen an die Gasbeschaffenheitsmessung stark verändert. Zu den oben genannten chemischen Komponenten kamen noch Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) dazu. Da in Biogas höher siedende Kohlenwasserstoffe wie Pentane und Hexane nicht vorkommen, ist es in diesem Falle nicht nötig diese Komponenten zu messen. Jedoch war es erforderlich bestehende Systeme der neuen Anforderung anzupassen.

Durch die zunehmende Vermischung von Biogas mit Erdgas im Leitungsnetz über ganz Deutschland entstehen erneut neue Anforderungen an die Bestimmung des Brennwertes mittels Gaschromatographie. Nun müssen Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) und alle weiteren Komponenten wie: Stickstoff (N_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), n-Butan ($n-C_4H_{10}$), iso-Butan ($i-C_4H_{10}$), n-Pentan ($n-C_5H_{12}$), iso-Pentan ($i-C_5H_{12}$), neo-Pentan ($neo-C_5H_{12}$), n-Hexan (C_6H_{14}) für die Brennwertbestimmung mit gemessen werden, da die REKO-Systeme die C_5 - und C_6 -Komponenten benötigen. Damit muss nun ein Prozessgaschromatograph in der Lage sein insgesamt 13 individuelle chemische Komponenten aufzutrennen und zu detektieren. Hierbei kommt ein weiterer Trend zum Tragen. Dieser Trend stellt die „Power to Gas“-Technologie dar [2, 3] und wirft die Frage auf wie soll der Messbereich für Wasserstoff definiert werden, um den neuen Anforderungen gerecht zu werden.

2. Gaschromatographische Methoden für die Gasbeschaffenheitsmessung von Erdgas

2.1 Der heutige Stand der Brennwert-Bestimmung von Biogas mittels Prozessgaschromatographie

Wie bereits eingangs erläutert waren bis Ende 2007 für die Brennwertermittlung die 11 zu messenden chemischen Komponenten eindeutig und für Jahre festgelegt. Mit der Einspeisung von Biogas hat sich das grundlegend geändert. Eine typische Zusammensetzung von Roh-Biogas und Biomethan ist in **Tabelle 1** zusammengefasst.

Daraus ergibt sich, dass bei Biogas-Einspeisungen keine Notwendigkeit besteht höher siedende Kohlenwasserstoffe, wie die Pentane und Hexane zu messen und zu quantifizieren. Gemäß diesen Erkenntnissen sind mittlerweile Prozessgaschromatographen aller bekannten Hersteller PTB-zugelassen auf dem Markt, die die Anforderungen für die gesetzliche Gasbeschaffenheitsmessung einer Biogas-Einspeisung erfüllen.

Diese Anforderungen beinhaltet die separate Messung folgender chemischer Komponenten:

- Wasserstoff (H_2)
- Sauerstoff (O_2)
- Stickstoff (N_2)
- Kohlenstoffdioxid (CO_2)
- Methan (CH_4)
- Ethan (C_2H_6)
- Propan (C_3H_8)
- n-Butan ($n-C_4H_{10}$)
- iso-Butan ($i-C_4H_{10}$)

Für die Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff ist es notwendig eine Molekularsieb-Säule einzusetzen. Diese Applikation wurde bereits im Detail erläutert und es sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [5]. Aus der **Tabelle 2** wird klar, dass Wasserstoff eigentlich das beste Trägergas zur Bestimmung aller Erdgas- bzw. Biogasbestandteile darstellt. Mit einer Ausnahme der Wasserstoff. Es ist natürlich nicht möglich, Wasserstoff als Trägergas einzusetzen, wenn dieser auch ermittelt und quantifiziert werden soll. Aus diesem Dilemma bieten sich zwei Lösungsansätze an:

- Zwei Trägergase
 - Argon als Trägergas für Wasserstoff
 - Helium als Trägergas für alle anderen Komponenten
- Argon als Trägergas für alle Komponenten
- Helium als Trägergas für alle Komponenten (inklusive Wasserstoff)

Der Einsatz von zwei Trägergasen stellt aus gerätetechnischer 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 höherer logistischer Aufwand zwei unterschiedliche Trägergase vorzuhalten, der Platzverbrauch ist wesentlich höher und

Tabelle 1. Typische Zusammensetzung von Roh-Biogas und Biomethan [4].

Substanz	Chemische Formel	Roh-Biogas	Biomethan	DVGW D260/262
Methan	CH ₄	40–75 Vol.-%	> 97 %	> 96 % Erdgas-H > 90 % Erdgas-L
Kohlendioxid	CO ₂	25–45 Vol.-%	< 3 %	≤ 6 Vol.-%
Wasser	H ₂ O	4-6 Vol.-% (mesophil) 10–15 Vol.-%	< 0,03 g/m ³	≤ 50 mg/m ³
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	(thermophil) 20–20 000 ppm (2 Vol.-%)	< 5 mg/m ³	≤ 5 mg/Nm ³
Stickstoff (i.d.R. Ammoniak)	NH ₃	< 100 mg/m ³	< 100 mg/m ³	Keine Höchstwerte ≤ 3 Vol.-% (N. trocken)
Sauerstoff	O ₂	< 2 Vol.-%	< 0,5 Vol.-%	≤ 0,5 Vol.-% (N. feucht)
Wasserstoff	H ₂	< 1 Vol.-%		≤ 5 Vol.-%
Brennwert	H _{S,M}	6–7,5 kWh/m ³	max. 11 kWh/m ³	8,4–13,1 kWh/m ³

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeiten von verschiedenen chemischen Komponenten.

Substanz	Chemische Formel	Wärmeleitfähigkeit [W/m · K]
Wasserstoff	H ₂	180,3
Helium	He	151,3
Methan	CH ₄	34,1
Sauerstoff	O ₂	26,6
Stickstoff	N ₂	25,8
Ethan	C ₂ H ₆	21,2
Propan	C ₃ H ₈	18,0
Argon	Ar	17,8
Kohlendioxid	CO ₂	16,8
Butan	C ₄ H ₁₀	16,2

nicht zuletzt gestaltet sich das Flaschengestell komplizierter (4 Trägergasflaschen anstelle von 2 Trägergasflaschen mit entsprechenden Umschaltssystemen).

Die Verwendung von Argon als alleiniges Trägergas löst zwar das Problem den Wasserstoff optimal zu erfassen und zu bestimmen, jedoch zeigt die Tabelle deutlich, dass man bei allen anderen 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: $162,5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
- Wärmeleitfähigkeitsdifferenz Argon zu Methan: $13,6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
- Wärmeleitfähigkeitsdifferenz Argon zu Butan: $1,6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$

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. Zum einen verzichtet man nicht auf die gewohnte Genauigkeit bei allen zu messenden Komponenten bis auf der beim Wasserstoff und zum anderen ist der logistische Aufwand minimiert. Bei dieser Lösung sind keine Änderungen am Flaschengestell notwendig. Dem steht als Nachteil die Anomalie vom Wasserstoff in Helium entgegen [6]. Jedoch ist Wasserstoff bis 5 % mit Helium analytisch messbar, um aber die Anforderungen der gesetzlichen Gasbeschaffenheitsmessung zu erfüllen wurde dieser Messbereich im Rahmen der Bauartzulassung des PGC 9302 der Firma RMG auf 1,5 % beschränkt [7]. Da gemäß **Tabelle 1** im Rohbiogas Wasserstoff $< 1 \%$ enthalten ist stellt diese Einschränkung keine Beschränkung dar.

2.2 Die zukünftige Lösung für die Gasbeschaffenheitsmessung von Erdgastransportnetzen unter Berücksichtigung der Einspeisung von Biogas

Die Einspeisung von Biogas wird langfristig die Gasbeschaffenheit flächendeckend in Deutschland beeinflussen. Die Problematik bei der Biogas-Einspeisung kann als gelöst angesehen werden. Jedoch kann die „Biogas-Lösung“ nicht 1:1 auf die Gasbeschaffenheitsmessung der Transportnetze übertragen werden. Die „Biogas-Lösung“ kann nicht herangezogen werden, da bei der Biogas-Einspeisung keine höher siedenden Kohlenwasserstoffe wie die Pentane und Hexane vorkommen und damit nicht erfasst werden müssen. Diese höher siedenden Kohlenwasserstoffe kommen in Transportnetzen vor und müssen damit auch gemessen werden. Außerdem funktionieren die REKO-Systeme ohne die Information in welcher Konzentration die Pentane und Hexane vorliegen nicht.

Somit muss ein Prozessgaschromatograph für diese Anwendung folgende chemische Komponenten messen:

- Wasserstoff (H_2)
- Sauerstoff (O_2)
- Stickstoff (N_2)
- Kohlenstoffdioxid (CO_2)
- Methan (CH_4)
- Ethan (C_2H_6)
- Propan (C_3H_8)
- n-Butan ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}$)

- iso-Butan ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)
- neo-Pentan ($\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$)
- n-Pentan ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$)
- iso-Pentan ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$)
- n-Hexan ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)

Die einzige Frage stellt sich hier, wie der Messbereich für Wasserstoff ausgelegt werden soll. Aus der vorherigen Diskussion ist klar, dass ein Messbereich für Wasserstoff $> 2\%$ mit Helium als Trägergas mit den Anforderungen an die gesetzliche Gasbeschaffenheitsmessung technisch nicht zu realisieren ist. Durch die Überlegungen Wasserstoff aus dem „Power to Gas“-Prozess in das Erdgasnetz einzuspeisen, ist es auch möglich, dass der Messbereich von Wasserstoff bis auf 20% ansteigen muss. In diesem Fall muss ein Prozessgaschromatograph mit zwei Trägergasen eingesetzt werden. Im Moment werden zwei Szenarien diskutiert:

- Wasserstoff-Einspeisung in das Erdgasnetz
- Umsetzung von Wasserstoff zu Methan (Methanisierung) und anschließende Einspeisung in das Erdgasnetz

Aus heutiger Sicht ist es komplett unklar, welche Technologie sich durchsetzt. Dies ist jedoch sehr entscheidend wie die Gasbeschaffenheitsmessung zu konfigurieren ist. Für den Fall, dass Wasserstoff $> 2\%$ zu messen ist, müssten dann alle Prozessgaschromatographen, die bereits installiert wurden, ersetzt werden und die Infrastruktur (Flaschengestell und verschiedene Trägergasflaschen bevorraten) würde ebenfalls komplexer werden.

Sollte sich die Methanisierungs-Technologie durchsetzen, d. h. Wasserstoff nach einer chemischen Umwandlung zu Methan ins Erdgasnetz eingespeist werden, so halten sich die Investitionen im Rahmen und man könnte bereits heute die Prozessgaschromatographen so konfigurieren, dass diese auf die neuen Anforderungen angepasst werden können.

Im **Bild 1** ist das Messwerk des neuen Prozessgaschromatographen der Firma RMG abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass nun in dem Messwerk 3 gaschromatographische Module eingebaut werden können, aber nicht müssen. Für die klassische Gasbeschaffenheitsmessung von Erdgas für die 11 Standard-Komponenten (kein Wasserstoff und Sauerstoff) werden nur zwei Module benötigt und verbaut (Bauartzulassung für den PGC 9301 wird für Ende 2013 erwartet). Sollte sich der Anwendungsfall im nach hinein ändern zum Beispiel eine zusätzliche Wasserstoff- und Sauerstoff-Messung, so kann das dafür benötigte Modul nachgerüstet werden. Nun bleibt noch die Frage der Wahl des Trägergases offen. Die Firma RMG hat für einen Prozessgaschromatographen (PGC 9303) seit Juli 2013 eine PTB-Bauartzulassung für eine erweiterte Erdgasmessung (12. Komponenten) inklusive einer Wasserstoff-Messung von $0\text{--}5\%$ und unter Verwendung eines Trägergases (Helium). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der PGC 9303 nicht in der Lage ist eichamtlich die Komponente neo-Pentan zu erfassen. Dies führt aber auch nur zu geringen Abweichungen [8]. Der Einspeisungsgrenzwert von 2% für Wasserstoff ist im Moment durch die Zulassung der Erdgastanks in Automobilen vorgegeben. Die Zulassung dieser Tanks ist zur Zeit auf 2% beschränkt und limitiert damit auch den Wasserstoffanteil im Erdgasnetz. Diese 2% -Grenze ist, sofern sich die Methanisierungs-Technologie durchsetzt, nur durch das Einspeisen von Biogas nicht gefährdet.

Die konsequente Weiterentwicklung der erfolgreichen PGC 9000 VC ermöglicht nun flexibel auf jeden Anwendungsfall zu reagieren und durch eine vorausschauende Planung des

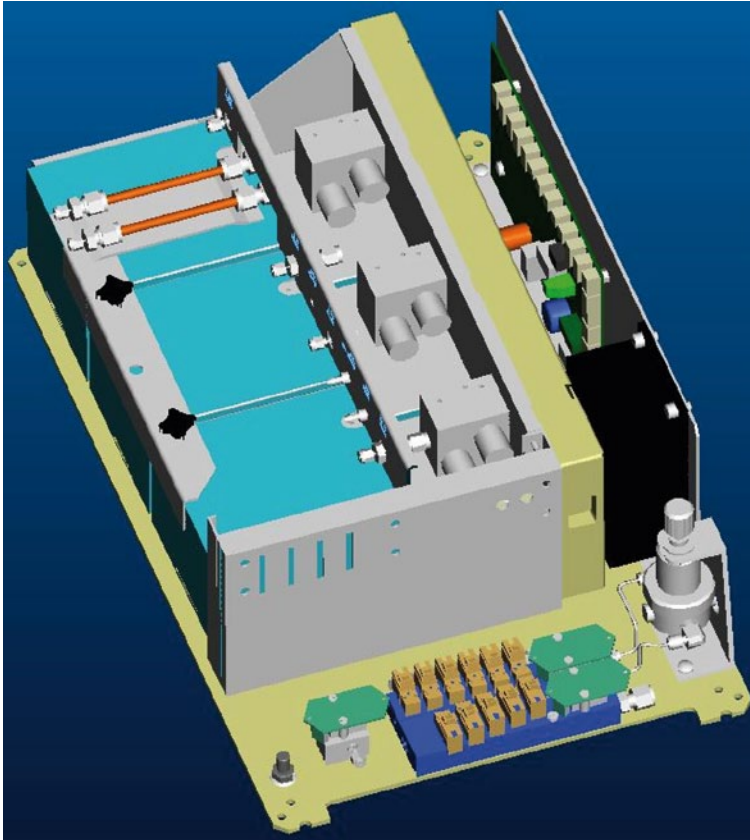


Bild 1. Schematische Darstellung des neuen Prozessgaschromatographen (PGC 930X) der Firma RMG.

Aufbaus der Gasbeschaffenheitsmessung, ohne gleich das ganze System zu ersetzen, immer aktuell zu bleiben. Dieser Aspekt ist enorm wichtig, da zurzeit niemand voraussehen kann, wie die Politik sich entscheidet und welches der beiden beschriebenen Szenarien beschriftet wird.

2.3 Trends in der Gasbeschaffenheitsmessung

Ein Trend in Biogas-Einspeisungsanlagen ist sehr offensichtlich. Das Biogas muss vom Brennwert häufig dem Brennwert im Erdgastransportnetz angeglichen werden. Dies geschieht in sogenannten Konditionierungsanlagen. Hier wird entweder der Brennwert angehoben oder gesenkt. Im Falle der Brennwertanhebung wird dem Biogas Propan und/oder Butan zugemischt. Damit muss ein moderner Prozessgaschromatograph in der Lage sein im Rahmen einer gesetzlichen Gasbeschaffenheitsmessung Propan bis zu 9% und iso- und n-Butan jeweils bis 4% messen zu können. Der PGC 9302 von RMG ist der erste Prozessgaschromatograph, der diesem Trend folgt [7].

In den letzten Monaten gerät immer mehr in den Focus, dass Helium als Trägergas knapper und immer teurer wird. Damit steigen natürlich die Betriebskosten eines Gaschromatogra-

Bild 2. Erster PTB zugelassener PGC-Kontroller der Firma RMG (GC 9300) basierend auf dem Betriebssystem WIN-DOWS™ der Firma Microsoft [5].



phen [9, 10]. Wenn man dann bedenkt wieviele Prozessgaschromatographen in ganz Deutschland installiert sind ist das ein erheblicher Faktor, der die Hersteller derartiger Messtechnik in näherer Zukunft stark beschäftigen wird. Eine Lösung könnte hier Wasserstoff sein. Wasserstoff ist aus chromatographischer Sichtweise sicherlich die beste Wahl, soll Wasserstoff in Erdgas bzw. Biogas gemessen werden so kommt man dann nicht mehr um ein zweites Trägergas umhin. Dann stellt sich noch die Frage, ob der Wasserstoff als Trägergas aus Hochdruckgasflaschen oder elektrolytischen Generatoren vor Ort erzeugt zum Einsatz kommt. Hier ist klar abzuwarten wie der Markt sich in den nächsten Monaten entwickelt.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass aus heutiger Sicht die gesetzliche Gasbeschaffenheitsmessung für Biogas als gelöst eingeschätzt werden kann. Die gesetzliche Gasbeschaffenheitsmessung für die Transportnetze ist noch klar im Umbruch und hier wird man abwarten müssen wie sich die „Power to Gas“-Technologie durchsetzt. Klar ist jedoch, dass im Bereich der Transportnetze der klassische 11-Komponenten-Gaschromatograph ausgedient hat und durch einen 12-Komponenten-Gaschromatographen abgelöst wird. Hier ist nur noch die Frage offen, ob Wasserstoff mit 0–5% oder mit 0–20% gemessen werden muss. Diese Entscheidung hat wie diskutiert einen entscheidenden Einfluss auf das Gasbeschaffenheitssystem.

Literatur

- [1] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Technische Richtlinie G14, Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, Ausgabe 11/07.
- [2] Pinchbeck, D. and Altfeld, K.: Power to Gas, gas quality and the GERG hydrogen project, gas for energy 02, 2012, p. 28–31.

- [3] *Jäschke, J., Müller-Syring, G. und Henel, M.:* Power-to-Gas in Gasverteilnetzen, gwf-Gas|Erdgas 5, 2012, S. 336–338.
- [4] *Rieke, S.:* E.ON Avacon AG, Biogaseinspeisung aus Sicht eines Energie-DL, 06.04.2006.
- [5] *Pöppl, H.:* Flexibler Prozess-Gaschromatograph für die neuen Anforderungen and Gasanalysegeräte, gwf-Gas|Erdgas 6/7, 2011, S. 444–448.
- [6] *Villalobos, R. and Nuss, G.R.:* Measurement of Hydrogen in Process Streams by Gas Chromatography ISA Transactions 4, 1965, p. 281–286.
- [7] PTB-BauArtzulassung PGC 9302, 7.614 12.73.
- [8] *Hannes Sturm, Jahn Suhr, Achim Zajc:* Gasbeschaffenheitsmessung von neuen Erdgasqualitäten - Einspeisung von wasserstoffhaltigen Gasen, GWF 9 (684–687), 2013
- [9] *Gast, R.:* Das unterschätzte Element, Spektrum.de, 29.06.2012 <http://www.spektrum.de/alias/inerte-gase/das-unterschaetzte-element/1155942>.
- [10] Nobelpreisträger warnt vor weltweitem Helium-Mangel, Spiegel online, 24.08.2010, <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/edelgas-nobelpreistraeger-warnt-vor-weltweitem-helium-mangel-a-713535.html>.

Autor

**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