

## Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung mit EnCal 3000: Wirtschaftliche Kombination von Messaufgaben bei der Gasbeschaffenheitsanalyse

Die Trends in der Gaswirtschaft, wie Liberalisierung und Globalisierung, stellen neue Anforderungen an die Gasmesstechnik. Dabei spielt die Gasbeschaffenheitsanalyse eine zentrale Rolle für den sicheren und effizienten Handel sowie Transport und Verbrauch von Erdgas. Neben der reinen Energiemessung gewinnen weitere Gasbeschaffenheitsparameter an Bedeutung. Eine wichtige Größe ist zum Beispiel der Kohlenwasserstoff-Taupunkt. Kondensate im Gas können die Integrität von gastech-nischen Vorrichtungen beim Transport beeinträchtigen; bei der Gasverwendung stellen sie eine große Gefahr z. B. für Verbrennungsgasturbinen dar. Die Messung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts erfolgt üblicherweise durch aufwendige und spezielle Messgeräte oder durch Probennahme und Laboranalyse. Eine aktuelle Weiterentwicklung des Gaschromatographen EnCal 3000 von Elster erlaubt nun die komfortable und wirtschaftliche Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts als Prozessmess-technik in Kombination mit der Energiemessung.

### Markt für Gas und Gasmesstechnik

Der Aufbau der Gaswirtschaft hat in den letzten Jahrzehnten zu enormen Investiti-onen in die Transport- und Verteilungs-in-frastruktur geführt. Dieser Trend setzt sich weiter fort, wobei neben dem Bau neuer Pipelines auch der Transport von verflüssig-tem Erdgas (Liquefied Natural Gas = LNG)

mit Tankschiffen wachsende Bedeutung gewinnt. Dies ermöglicht einen flexiblen, globalen Handel mit Erdgas. Generell betreffen die Investitionen in die Infrastruk-tur auch die Gasmesstechnik, und zwar sowohl für das Volumen als auch für die Gasbeschaffenheit.

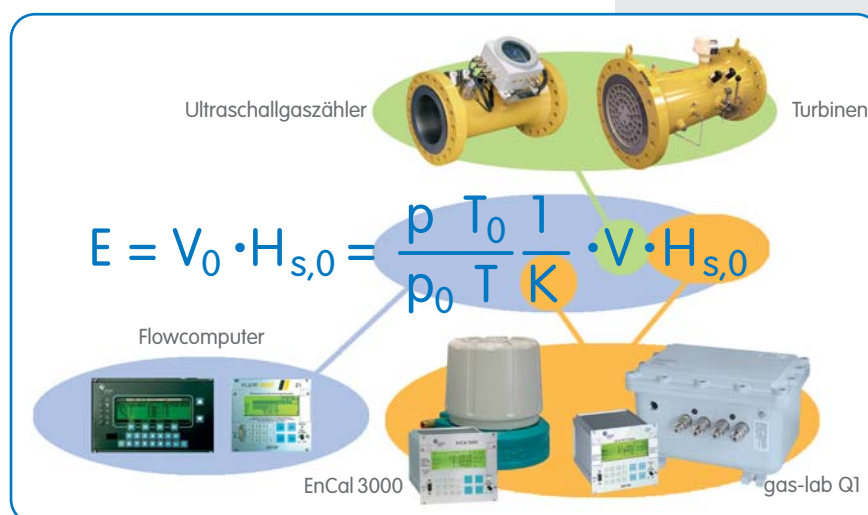


Abb. 1: Produkte der Elster-Gruppe zur Energiemessung

Auch in den etablierten Gasmärkten wächst der Bedarf an Messtechnik durch die Anforderungen von Liberalisierung und Unbundling. Mit der Zahl der Handelspartner wächst auch die Zahl der Schnittstellen, die mit Messtechnik ausgestattet werden müssen. Durch den internationalen Gashandel nimmt die Bandbreite der Gasbeschaffheiten weiter zu. Diese Variationen müssen bei Transport und Verteilung in den komplexer werdenden Netzen sowie bei der Gasverwendung berücksichtigt werden.

Schließlich spielen auch die globalen umwelt- und klimapolitischen Ziele eine treibende Rolle für die Gasmesstechnik. Die Reduktion der Schadstoffemissionen sowie die Steigerung der Energieeffizienz von Gasverwendungsprozessen (z. B. bei Gasturbinen) erfordern eine leistungsfähige Mess-, Steuer- und Regeltechnik.

### Grundaufgabe der Gasmessung und Rolle der Gasbeschaffheitsmessung

Grundaufgabe der Gasmessung ist die Bestimmung der Energie, da sie in aller Regel den Nutzwert für den Verbraucher und damit eine gute Grundlage der fiskalischen Abrechnung darstellt. Die Messaufgabe wird mit der Gleichung in Abb. 1 beschrieben.

$V$  ist das Volumen,  $T$  ist die Temperatur und  $p$  der Druck unter Betriebsbedingungen. Der Index 0 bezeichnet den Normzustand, also z. B.  $p_0 = 1013,25$  mbar und  $T_0 = 273,15$  K. Erdgas ist ein reales Gas. Dies wird beschrieben durch die Kompressibilitätszahl  $K$ ; sie ist abhängig von Druck und Temperatur sowie von den Eigenschaften des Gases.  $H_{s,0}$  schließlich bezeichnet den volumetrischen Brennwert des Gases im Normzustand.

Das Produktportfolio der Elster-Gruppe bietet eine breite Palette für die verschiedenen Mess- und Berechnungsaufgaben (Abb. 1). Für die Gasbeschaffheitsmessung bietet Elster den Prozessgaschromatographen EnCal 3000 sowie das korrelative Messgerät gas-lab Q1 an. Der Prozesschromatograph liefert eine hochgenaue, detaillierte Stoffmengenanalyse. Das korrelative Gerät bestimmt schnell und kontinuierlich maßgebliche Gasparameter wie Brennwert, Dichte,  $CO_2$ -Konzentration, Wobbe-Index und Methanzahl. Es eignet sich damit vor allem für die Mess-, Steuer- und Regeltechnik. Beide

Geräte besitzen die PTB-Baumusterzulassung zur amtlichen Messung.

### Erweiterte Aufgaben der Gasbeschaffheitsmessung

Neben dieser primären Aufgabe der Gasbeschaffheitsmessung zur Energiebestimmung gibt es weitere Gasparameter, die für den sicheren und effizienten Gastransport und -verbrauch maßgeblich sind. Diese betreffen neben Brennwert, Dichte und Wobbe-Index vor allem einzelne Stoffe und Stoffgruppen wie Sauerstoff  $O_2$ , Wasserstoff  $H_2$ , Kohlendioxid  $CO_2$ , Schwefel, insbesondere  $H_2S$ , aber auch die Kondensation von Wasser und Kohlenwasserstoffen. Diese erweiterten Gasparameter werden häufig durch spezialisierte Messgeräte oder durch Probenahme und Laboranalyse bestimmt.

Das Standardwerkzeug der Gasbeschaffheitsmessung sind die Prozessgaschromatographen. Klassische Geräte liefern eine Analyse der maßgeblichen Gaskomponenten für die Brennwertmessung und Volumenumwertung. Aktuelle leistungsfähige Geräte erlauben jedoch inzwischen auch die Möglichkeit der Prozessmessung von Parametern einer erweiterten Gasanalyse. So kann der EnCal 3000 eine hochempfindliche Analyse der Kohlenwasserstoffe bis nC9 durchführen. Basierend auf dieser Analyse kann ein wichtiger Gasparameter, der Kohlenwasserstoff-Taupunkt, berechnet werden. Über diese Anwendung wird im Folgenden berichtet.

### Kohlenwasserstoff-Kondensation und Kohlenwasserstoff-Taupunkt

Erdgas besteht im Wesentlichen aus Methan, höheren Kohlenwasserstoffen, Stickstoff und Kohlendioxid. Insbesondere die höheren Kohlenwasserstoffe können bei prozesstypischen Drücken und Temperaturen kondensieren. Das Phasenverhalten eines Gases wird in einem sogenannten Phasendiagramm als Funktion von Temperatur und Druck dargestellt (Abb. 2).

Der Kohlenwasserstoff-Taupunkt bei gegebenem Druck bezeichnet nun die Temperatur, bei der die Kohlenwasserstoffe des Erdgases beginnen, aus der Gasphase zu kondensieren. Die maximale Taupunkttemperatur wird Cricondentherm genannt, sie findet sich bei vielen typischen Erdgasen im Druckbereich von etwa 25 bis 45 bar.

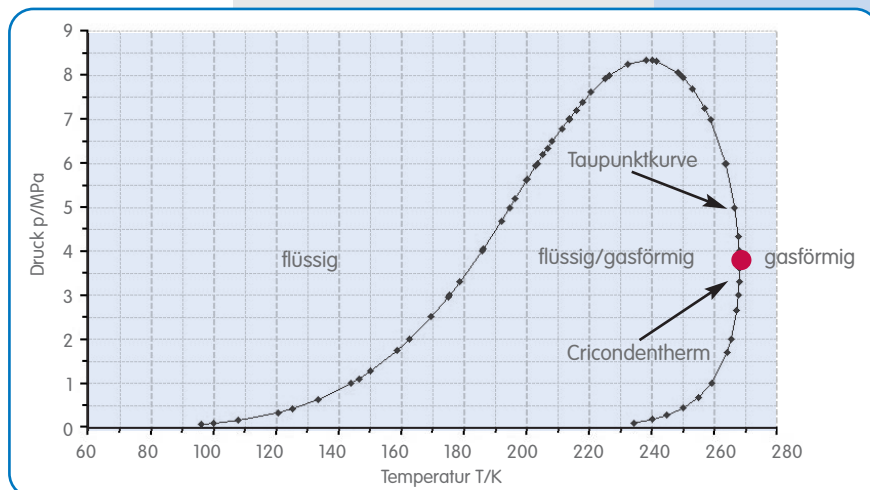


Abb. 2: Phasendiagramm eines typischen Erdgases. Die phaseneinhüllende Kurve umschließt das 2-Phasengebiet und trennt die Gebiete der flüssigen und gasförmigen Phase. Beim Überschreiten der Taupunktkurve von der gasförmigen Phase ins 2-Phasengebiet tritt Kohlenwasserstoff-Kondensat auf. Die Taupunkttemperatur hängt vom Druck ab. Sie wächst zunächst bei kleinen Drücken und nimmt bei größeren Drücken wieder ab (retrograde Kondensation). Die maximale Taupunkttemperatur wird Cricodentherm genannt.

### Praktische Bedeutung der Kohlenwasserstoff-Kondensation

Die Kohlenwasserstoff-Kondensation hat eine wichtige Bedeutung für die Sicherheit beim Gastransport. Kondensat kann die Funktion und Integrität von gastechischen Vorrichtungen beeinträchtigen, insbesondere von Reglern, Ventilen und Messsystemen.

Auch bei der Gasverwendung können Kohlenwasserstoff-Kondensate Probleme verursachen, vor allem im Zusammenhang mit Verbrennungsgasturbinen: Kondensate können sich im Gastransportsystem anreichern und unter bestimmten Betriebsbedingungen schlagartig weitertransportiert werden. Dies führt zu einer temporären Überhitzung und kann eine Schädigung der Maschine zur Folge haben. Aber auch geringere und gleichmäßige Kondensatkonzentrationen können den Betrieb einer Gasturbine stören, indem bei der Verbrennung Zündverzögerungen oder Nachzündungen auftreten. Bei Turbinen mit einer Brennstoffvormischung kann es zu einer verfrühten Selbstentzündung kommen.

Es gibt daher genügend Gründe für alle Parteien der Produktions-, Transport- und Verbrauchskette, das Potenzial der Kohlenwasserstoff-Kondensation des Erdgases zu spezifizieren. Der Kohlenwasserstoff-Taupunkt ist daher häufig ein maßgeblicher Gasbeschaffenheitsparameter in Lieferverträgen.

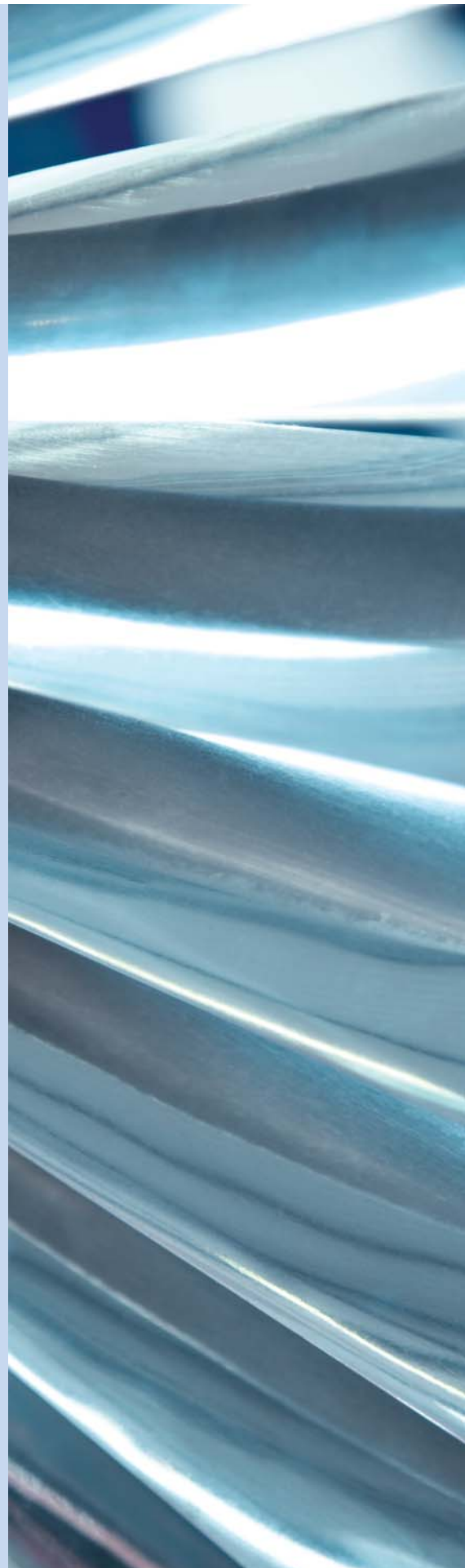
Daher wird die Kohlenwasserstoff-Kondensation auch in verschiedenen technischen Regeln spezifiziert. Das DVGW-Regelwerk fordert für die Kohlenwasserstoffe, dass der Kondensationspunkt beim jeweiligen Leitungsdruck unter der Bodentemperatur liegen muss [1]. Das EASEE-Gas-Komitee nennt für den Kohlenwasserstoff-Taupunkt eine Grenze von  $-2\text{ °C}$  für den Druckbereich von 1 bis 70 bar [2].

Spezifikationen erfordern aber eine Kontrolle durch Messung. Elster hat daher für seinen Prozessgaschromatographen EnCal3000 eine Option zur Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts aus einer erweiterten Gasanalyse entwickelt.

### Verfahren zur Messung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts

#### Direkte Verfahren: Kondensation am gekühlten Spiegel

Ein fundamentales Verfahren ist die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts mit einem gekühlten Spiegel. Das Prinzip dieses Messverfahrens basiert auf der Bildung eines Kondensatfilms auf der Oberfläche eines beleuchteten, gekühlten Spiegels. Das Probengas strömt bei definiertem Druck (typisch 27 bar) über den Spiegel. Dieser wird abgekühlt, bis sich beim Taupunkt ein Kondensatfilm bildet. Der Umschlagpunkt wird im reflektierten Licht detektiert und so der Taupunkt bestimmt.



Das grundlegende Messprinzip wurde sowohl in manuellen als auch automatischen Taupunktspiegelmessgeräten realisiert. Die Messergebnisse verschiedener Bauarten können durchaus systematisch variieren. Bei den manuellen Taupunktmessgeräten hängt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse außerdem von der Geschicklichkeit und Erfahrung des Bedieners ab. Taupunktspiegelmessgeräte haben sich quasi als Standard für die Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung etabliert.

### Indirekte Verfahren: Berechnung aus der Gasanalyse

Der Taupunkt kann auch indirekt aus der Gasanalyse mittels Zustandsgleichungen berechnet werden. Der Vorteil gegenüber der direkten Taupunktmessung ist die Möglichkeit zur Berechnung des gesamten Phasenverhaltens des Gases. Somit kann der Taupunkt für verschiedene Drücke oder auch für den aktuellen Pipeline-Druck bestimmt werden. Voraussetzung dieser Verfahren ist jedoch eine sehr detaillierte und hochempfindliche Analyse des Gases bis hin zu hohen Kohlenwasserstoff-Ordnungen. Deshalb erfolgt die indirekte Bestimmung des Taupunkts aus der Gasanalyse in der Regel über eine diskontinuierliche Probennahme und Analyse mit Laborgaschromatographen. Die ISO 23874 [3] beschreibt die Anforderungen an die gaschromatographische Analyse sowie den Algorithmus zur Aufbereitung der Chromatogrammdaten für die Berechnung in den Zustandsgleichungen. Dabei werden folgende maßgebliche Schritte beschrieben:

- Standardanalyse der Hauptkomponenten von Erdgas: Stickstoff  $N_2$ , Kohlendioxid  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe von C1 bis nC5
- Analyse der höheren Kohlenwasserstoffe größer nC5 bis nC12 mittels Siedepunkt-Trennung
- individuelle Analyse der Komponenten Benzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol
- Analyse der unidentifizierten Komponenten, meist Alkan-Isomere, und Modellierung ihrer Stoffeigenschaften, wie z. B. Siedepunkt, aus der Retentionszeit
- Gruppierung der unidentifizierten Komponenten mit dem korrespondierenden n-Alkan zu einer äquivalenten Fraktion und Modellierung der effektiven Stoffeigenschaften dieser Fraktion

In einer Studie des National Physics Laboratory (UK) wurden verschiedene direkte und indirekte Methoden zur Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung untersucht [4]. Die Studie ergab eine Streuung der unterschiedlichen Messverfahren in einer Bandbreite von etwa  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Damit zeigt die Studie zum einen, dass die Bestimmung des „wahren“ Taupunkts technisch anspruchsvoll ist und dass eine Spezifikation der Taupunktmessung stets auch das analytische Verfahren definieren sollte. Zum anderen belegt die Studie aber auch, dass die indirekte Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Taupunktes über eine GC-Analyse eine echte Alternative zu den etablierten direkten Verfahren mit Taupunktspiegel darstellen kann.

### Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung mit dem Prozessgaschromatographen EnCal 3000

Konventionelle Prozessgaschromatographen zur Brennwertmessung liefern typischerweise keine geeignete Analyse für die Taupunktberechnung, da die Kohlenwasserstoffe ab Hexan nicht detailliert und empfindlich genug bestimmt werden. Der Prozessgaschromatograph EnCal 3000 bietet nun eine detaillierte und hochempfindliche Analyse bis n-Nonan (nC9).



Abb. 3: Prozessgaschromatograph EnCal 3000 mit Prozessrechner zur Kohlenwasserstoff-Taupunktberechnung

Basierend auf dieser gesteigerten analytischen Leistungsfähigkeit des EnCal 3000 hat Elster einen Algorithmus zur Taupunktberechnung entwickelt, der von der ISO 23874 abgeleitet und mit weiteren Datenmodellierungen versehen wurde.

Für die Taupunktbestimmung benötigt der EnCal 3000 eine entsprechende Trennsäule für die C9-Analyse sowie einen externen Prozessrechner (Abb. 3). Damit kann das System in einer Zykluszeit von fünf Minuten eine C9-Analyse durchführen, aus der Brennwert- und Kohlenwasserstoff-Taupunkt

berechnet werden. Verglichen mit einem konventionellen Messsystem bestehend aus einem C6-Gaschromatographen und einer separaten Taupunktmessung mit gekühltem Spiegel werden der apparative Aufwand und damit die Investitions- und Unterhaltskosten deutlich reduziert.

### Validierung

Zur Validierung der Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung des EnCal 3000 wurde ein Vergleich mit direkten Taupunktspiegelmessgeräten durchgeführt. Die Vergleichsmessungen wurden in den Labors der Firma EffecTech (Uttoxeter, UK), einem Teilnehmer der NPL-Studie, mit den originalen Erdgasproben der Studie durchgeführt (Abb. 4).

Die Diagramme zeigen die Taupunktcurven, die aus den gaschromatographischen Analysen und mit dem Algorithmus des



EnCal 3000 berechnet wurden. Die Ergebnisse liegen bei diesen typischen natürlichen Erdgasproben zwischen den Werten der manuellen und automatischen Taupunktspiegelmessgeräte. Sie befinden sich damit innerhalb der systematischen Unterschiede der verschiedenen etablierten Quasi-Standardmessverfahren. Die Validierung zeigt, dass die Kohlenwasserstoff-Taupunktmessung mit dem EnCal 3000 eine vergleichbare Alternative zu den etablierten Standardmessverfahren mit Taupunktspiegel bieten kann.

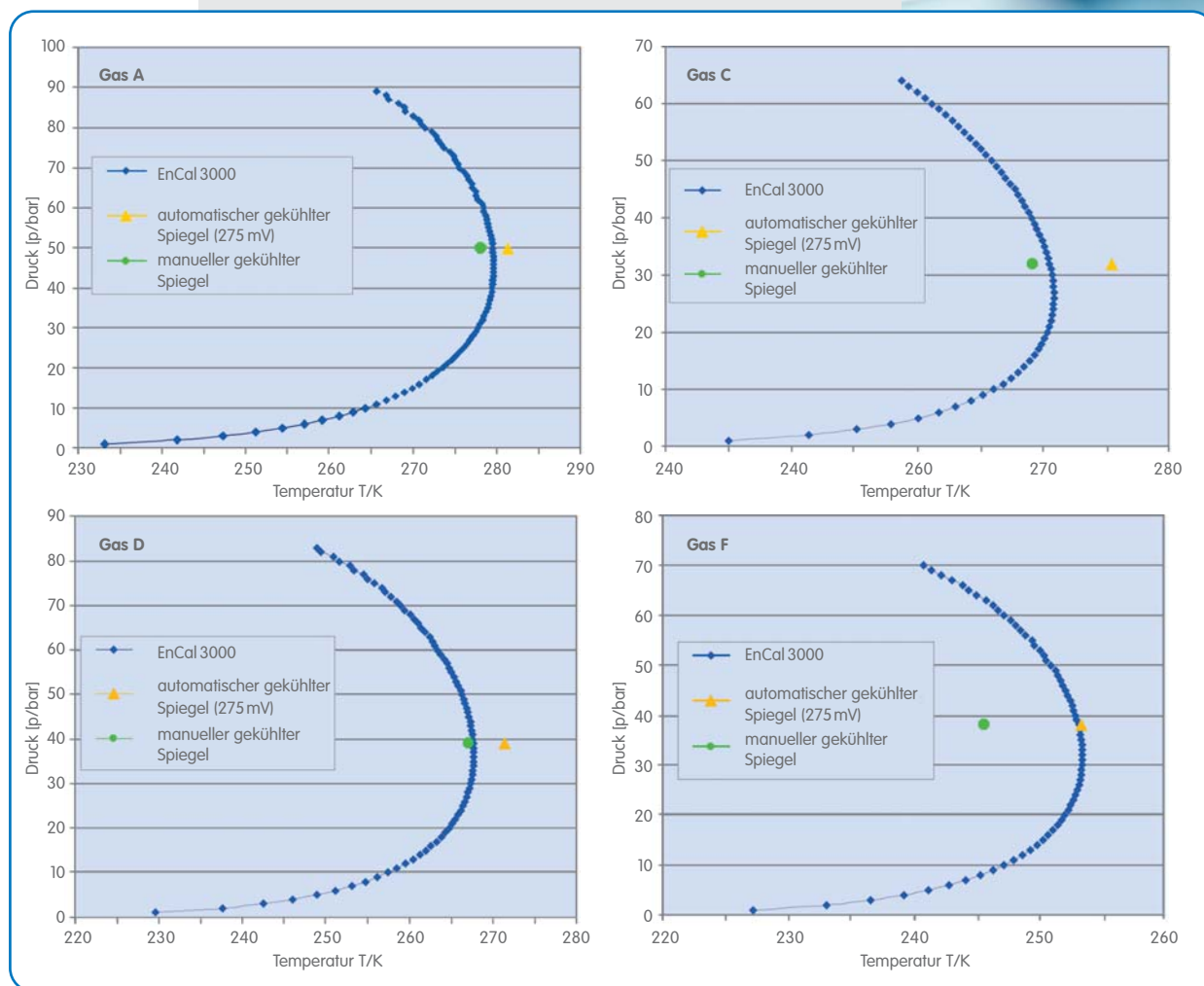


Abb. 4: Vergleich der Taupunktmessung mit verschiedenen Verfahren an realen Gasproben: direkte Messungen mit manuellen und automatischen Taupunktspiegelmessgeräten; indirekte Taupunktmessung aus der gaschromatographischen Analyse des EnCal 3000 (eigene Messungen und Studie des National Physics Laboratory [4]).

## Zusammenfassung

Die Gasbeschaffenheitsmessung spielt eine wichtige Rolle für die Energiebestimmung. Bei Gastransport, -speicherung und -verwendung sind jedoch noch weitere Gasbeschaffenheitsparameter von Bedeutung, die bisher durch verschiedenste spezielle Messverfahren ermittelt werden. Ein wichtiger Parameter ist der Kohlenwasserstoff-Taupunkt. Durch eine aktuelle Weiterentwicklung des Prozessgaschromatographen EnCal 3000 ist nun die komfortable Bestimmung dieses komplexen Gasbeschaffenheitsparameters aus einer erweiterten Gasanalyse und anschließender Berechnung mittels Zustandsgleichungen möglich. Die Messung des Kohlenwasserstoff-Taupunkts erfolgt in Kombination mit der Energiemessung und schafft damit ein attraktives Einsparpotenzial bei den Investitions- und Unterhaltskosten.

Dr. Joachim Kastner

j.kastner@elster-instromet.com

Addy Baksteen

a.baksteen@elster-instromet.com

Bernd Brendemühl

b.brendemuehl@elster-instromet.com

## Referenzen

- [1] DVGW-Arbeitsblätter G260, G262
- [2] <http://www.easee-gas.org/>
- [3] ISO 23874:2006(E) Natural Gas – Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dewpoint calculation
- [4] NPL Report AS 3, Mai 2007, Comparison of methods for the measurement of hydrocarbon dewpoint of natural gas