

# Neues Messsystem für Erdgas und Wasserstoff

– schnell und genau

Die schwankende Erdgas-Qualität und die **zunehmende Einspeisung regenerativ erzeugter Gase** fordern die konventionelle Messtechnik heraus. Gleichzeitig bietet die beschriebene Entwicklung auch Platz für neue Lösungen in der Erdgas-Messtechnik. Im Rahmen des öffentlich geförderten Projekts „Gas-Effizienz“ wurde in diesem Zusammenhang **ein spektroskopischer Gasanalysator zur Bestimmung der Erdgas-Zusammensetzung** so erweitert, dass auch regenerativ erzeugte Gase bestimmt werden können. Das neue Messsystem hat sich bereits im Dauerbetrieb über acht Monate **an einer Power-to-Gas-Einspeisestelle** bewährt.

von: Dr. Carsten Bolwien (Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM)

**Abb. 1:** Exemplarische Infrarot-Spektren von Methan, Ethan und Kohlendioxid. Die Absorbanzen in Abhängigkeit der Wellenlänge (hier kodiert in einer im Infraroten typischerweise genutzten Frequenz-Skala „Wellenzahlen“) spiegeln die Schwingungsmoden der einzelnen Moleküle wider und stellen einen Fingerabdruck des Gases dar. Die Messung eines Gasgemischs liefert in erster Näherung eine Linearkombination dieser Reinspektren mit den Stoffmengenanteilen als Koeffizienten.

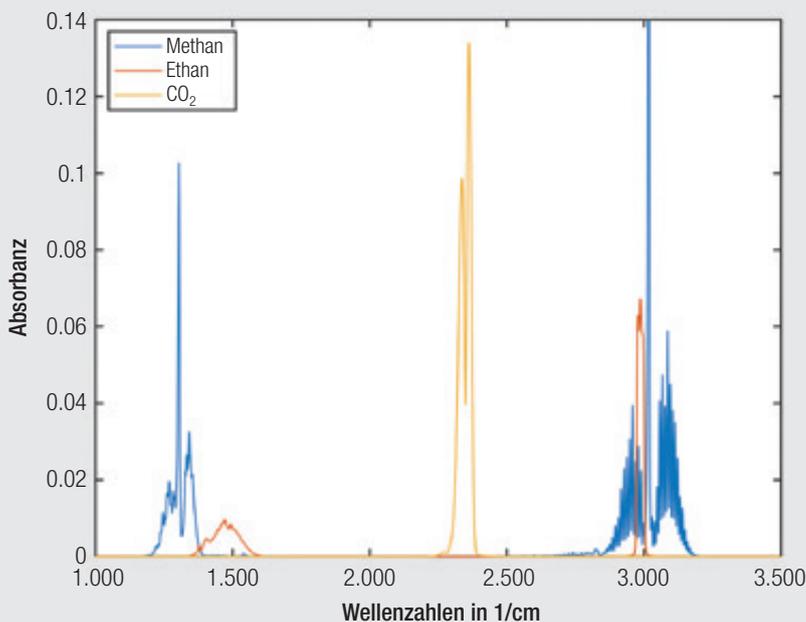
Das Projekt „Gas-Effizienz – Schnelle Messtechnik zur effizienten Nutzung regenerativ erzeugter Gase“ wurde im Rahmen des Programms „Innovation und Energiewende“ des Landes Baden-Württemberg durchgeführt und mit Mitteln aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) und des Landes Baden-Württemberg gefördert (vgl. Infokasten). Ziel des Vorhabens war die Erforschung, Entwicklung und Erprobung von Messtechnik zur schnellen Bestimmung der Gaszusammensetzung regenerativ erzeugter Gase von Biogas- oder Power-to-Gas-Anlagen für die Einspeisung ins Gasnetz oder zur Verwendung in Blockheiz-

kraftwerken (BHKW) und Thermoprozess-Anlagen. Damit können Schwankungen der Brenngasqualität verringert, eine effizientere Einspeisung von aufbereitetem Biogas in das Gasnetz ermöglicht und eine verbesserte Nutzung von BHKW erreicht werden. Auch die Emissionen klimaschädlicher und toxischer Gase (wie z. B. Methan und Formaldehyd) durch BHKW werden damit vermindert.

## Spektroskopie statt Chromatografie

Das Projekt setzt auf einem neuartigen spektroskopischen Messsystem für Erdgase auf, das von der Firma RMA Mess- und Regeltechnik GmbH & Co. KG zusammen mit dem Fraunhofer IPM entwickelt wurde. Kern des Messsystems ist ein Infrarot-Spektrometer, das zum einen innerhalb weniger Sekunden ein Spektrum des Messgases aufnehmen kann und zum anderen mittels chemometrischer Algorithmen die einzelnen Gaskomponenten quantifiziert. Bei ausreichender Genauigkeit ist ein solches System eine attraktive Alternative zu den heute typischerweise genutzten Gaschromatografen – mit viel längeren Standzeiten, sehr schnellen Messzyklen, einfacherer Bedienung und ohne den Einsatz von Kalibrier- oder Spülgasen.

Das beschriebene Messsystem wurde im Hinblick auf Anwendungen mit regenerativ erzeugten Gasen erweitert und optimiert. In anschließenden Langzeittests wurde dann die Eignung des Systems als Gaschromatograf-Alternative



Quelle: Fraunhofer IPM

untersucht. Im Folgenden wird das Messprinzip erläutert und die Ergebnisse dargestellt.

## Infrarot-Spektroskopie zur Erdgas-Analyse

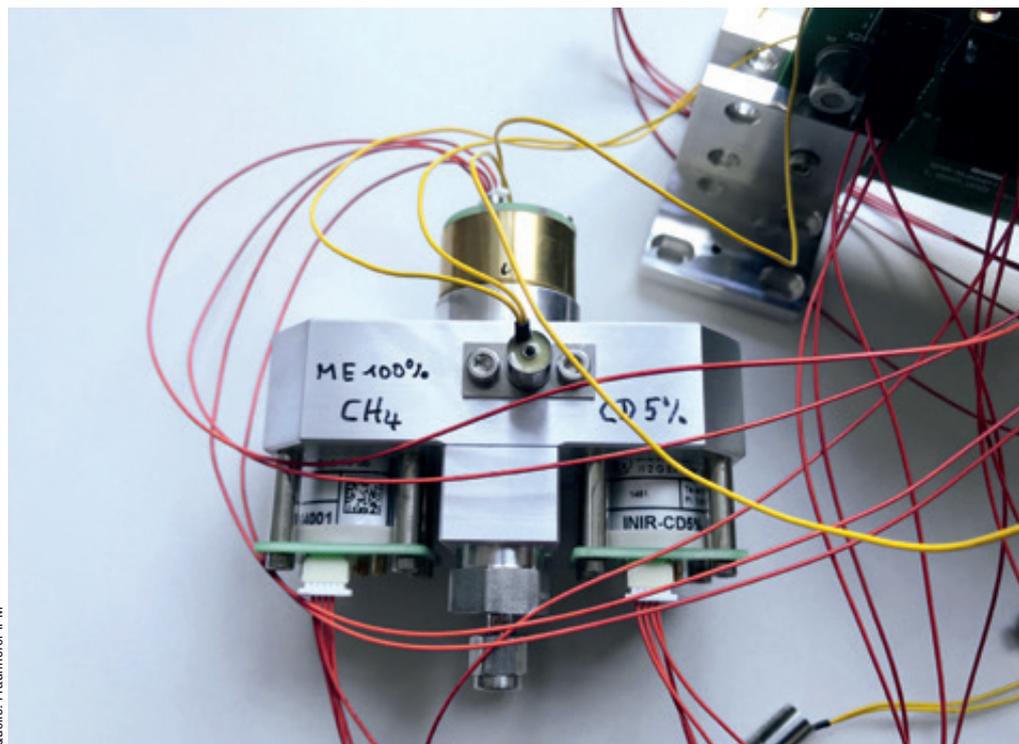
Kern des Messsystems ist ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR). Das Messlicht dieses Spektrometers wird im Wechsel durch eine optische Zelle mit Messgas bzw. durch eine Referenzzelle geführt und dann spektral analysiert. **Abbildung 1** zeigt exemplarisch die Infrarot-Spektren von Methan, Ethan und Kohlendioxid, wobei sich die Infrarot-Spektren aus der Wechselwirkung von Licht in dem Wellenlängenbereich mit den Schwingungsmoden der Moleküle ergeben. Letztere sind charakteristisch für jedes Molekül und sind somit eine Art Fingerabdruck zur Identifizierung. Darüber hinaus ist die Höhe der Absorbanz proportional zur Konzentration des Gases in der Mischung, sodass aus einem Spektrum des Gasmisches prinzipiell auch die Konzentrationen der Reingase chemometrisch bestimmt werden können.

Die Schwierigkeit steckt allerdings im Detail – insbesondere, wenn eichamtliche Genauigkeiten erreicht werden sollen. Die extreme Bandbreite an Konzentrationen im Erdgas – von Methan im 90-Prozent-Bereich bis Pentan und Hexan im Sub-Promille-Bereich – macht eine vergleichsweise aufwendige Kalibrierung nötig und stellt hohe Anforderungen an die Stabilität des Messsystems.

Zum jetzigen Zeitpunkt erfasst das spektroskopische System die neun Kohlenwasserstoffe bis C6 (Isomere unterscheiden sich spektral und werden deshalb einzeln erfasst) sowie Kohlendioxid. Stickstoff ist nicht Infrarot-aktiv und wird deshalb indirekt erfasst.

## Zusatzsensorik für regenerativ erzeugte Gase

Die Wasserstoffmessung ist die wichtigste Komponente für die Erweiterung des bestehenden Messsystems. Die Her-



Quelle: Fraunhofer IPM

**Abb. 2:** Zusatzmesszelle für zwei Sensoren (hier mit  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Sensoren bestückt) sowie einen Drucksensor. Die Zelle wurde zusätzlich ins Gehäuse des Gasanalysators integriert und über die vorhandene Elektronik ausgelesen. Sie kann entweder zur Erweiterung des spektroskopischen Systems genutzt werden oder als preiswerter Ersatz mit einer Auswahl an passenden Sensoren für spezielle Anwendungen.

ausforderung dabei: Wasserstoffgas besitzt wie Stickstoff kein Dipolmoment, weshalb das Gas prinzipbedingt nicht spektroskopisch gemessen werden kann. Deshalb wurde zusätzlich ein Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) in die Probenzelle integriert. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ist um den Faktor sieben größer als die aller anderen Brenngase, sodass der Sensor sehr fein auf Zumischungen reagiert. Im Projektverlauf wurde diese kombinierte Sensorik getestet, kalibriert und schließlich in Langzeittests evaluiert.

Um ein flexibles System für weitere, meist anwendungsbezogen interessante Gase zu schaffen, wurde eine Zusatzmesszelle entwickelt, die auch autark und ohne die spektroskopische Messtechnik betrieben werden kann (**Abb. 2**). Diese Zelle bietet einen Drucksensor (analog zur spektroskopischen Zelle) und zwei schnelle Ventile für Ein- und Auslass, die für eine exakte Druckeinstellung im Innern der Zelle genutzt werden können. Darüber hinaus sind zwei Bohrungen für einfache Standard-Gassensoren vor-

gesehen, die zur Bestimmung unterschiedlicher Gase genutzt werden können. So lassen sich z. B. einerseits elektrochemische Sensoren zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff oder Sauerstoff installieren, andererseits können aber auch optische Sensoren zur Bestimmung von Methan und Kohlendioxid eingesetzt werden. Alle Sensortypen lassen sich über die zentrale Platine des Messsystems auslesen und digital verarbeiten.

## Erweiterung auf den Niederdruckbereich

Die Messzelle des Basis-Messsystems war auf einen Erdgasdruck von 5 bar absolut ausgelegt. Messungen bei niedrigerem Druck von 3 bar oder sogar nur 1 bar sind deshalb nur mit deutlichen Abstrichen bei der Genauigkeit der Gasbestimmungen möglich, da die Absorptionen der Gase proportional zur Gasdichte und damit zum Gasdruck sind. Insbesondere die Absorptionen der höheren Kohlenwasserstoffe wie Pentan und Hexan sind bei geringen Drücken so klein, dass sie kaum aus



Quelle: Fraunhofer IPM

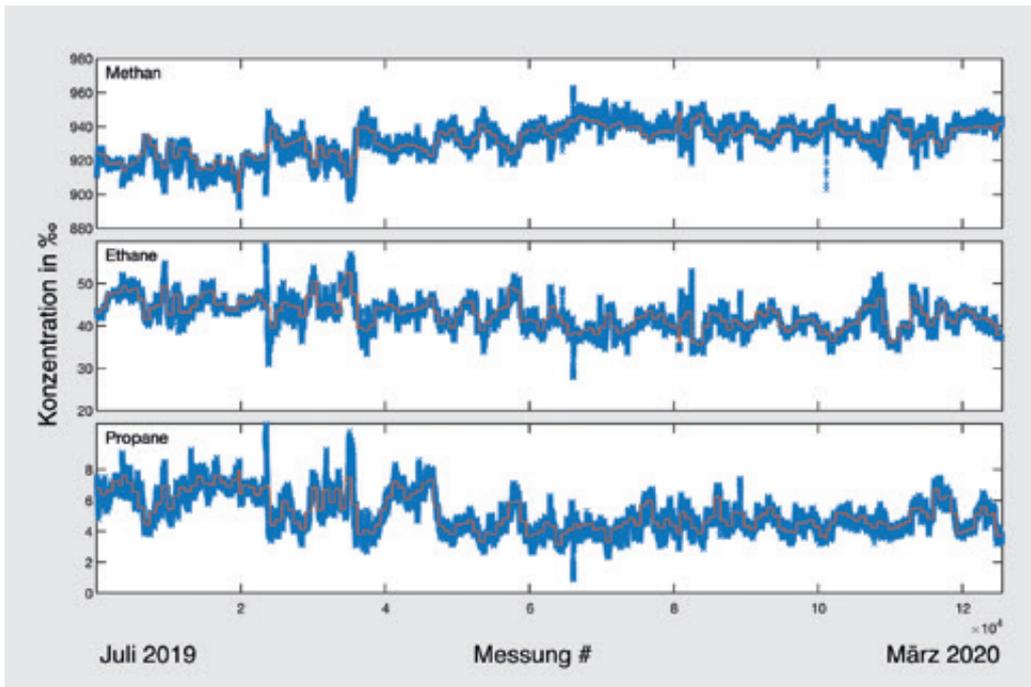
**Abb. 3:** Messgerät des Fraunhofer IPM (Gehäuse mit Kühlrippen im unteren Bildteil), installiert am Erdgas-Bypass des Fraunhofer ISE. Das Messgerät ist in einem explosionsgeschützten Koffergehäuse platziert, alle elektrischen Leitungen werden aus dem Bypass-Container herausgeführt.

dem Rauschen des Infrarot-Spektrometers herauskommen. Durch eine Verlängerung des optischen Wegs des infraroten Lichts durch das Gas kann die verringerte Absorption wieder ausgeglichen werden. Im Rahmen des Projektes wurde solch eine Zelle mit einem verdreifachten optischen Weg konstruiert, gefertigt und anschließend für insgesamt drei unterschiedliche Drücke (5 bar, 3 bar und 1,5 bar) in aufwendigen Messreihen kalibriert. Die Form von Gasabsorptionen ändert sich mit dem Druck und macht eine druckabhängige Kalibrierung nötig. Um hier eine umfassende Datenbasis zu schaffen, wurden über mehrere Monate erste Langzeitversuche im Gaslabor des Fraunhofer IPM an mehr als zwanzig unterschiedlichen Prüfgasen mit genau bekannter Zusammensetzung durchgeführt und in der Folge eine chemometrische Kalibrierung für diese Drücke entwickelt.

### Entwicklung eines vereinfachten und preiswerten Messsystems

Für viele Anwendungen – insbesondere bei Erdgas-Verbrauchern wie BHKW-Betreibern oder Nutzern von Power-to-Gas-Anlagen – reicht unter Umständen ein einfaches und

preiswertes Messsystem aus, das die Schwankungen der Gasqualität misst und eine Regelung von Motoren oder Brennern ermöglicht. Für diesen Fall wurden die im Rahmen des Projektes entwickelten Teile des Messsystems so modular geplant, dass alle Teile flexibel eingesetzt werden können. Beispielsweise kann die entwickelte Zusatzmesszelle (Abb. 2) in verschiedenen Varianten von elektrochemischen und optischen Sensoren bestückt werden, der Wärmeleitfähigkeitssensor wiederum lässt sich in beiden Messzellen betreiben und alle Sensoren können über verschiedene Schnittstellen mit der Systemplatine ausgelesen werden. So könnte ein System nur mit Zusatzmesszelle, bestückt mit optischen Methan- und Kohlendioxidensoren sowie dem Wärmeleitfähigkeitssensor, eine sehr schnelle, kleine und preiswerte Lösung zur Messung der Methanzahl zur Steuerung von Erdgasmotoren darstellen. Die mit den einzelnen Komponenten durchgeführten Langzeittests ermöglichen darüber hinaus eine gute Beurteilung der Stabilität und der erreichbaren Messgenauigkeiten, um die Einsatzfähigkeit einer Sensorkombination für spezielle Anwendungen im Vorfeld beurteilen zu können.



**Abb. 4:** Mit dem Gasanalytator bestimmte, exemplarische Konzentrationen von Methan, Ethan und Propan über den gesamten Zeitraum von acht Monaten, aufgetragen in Stoffmengenanteilen in Promille. Die blaue Kurve zeigt die Messwerte des RMA-Gasanalytators, die jeweilige rote Kurve die Tagesmittelwerte des Gasversorgers.

Quelle: Fraunhofer IPM

### Dauertests und Vergleich mit dem Stand der Technik

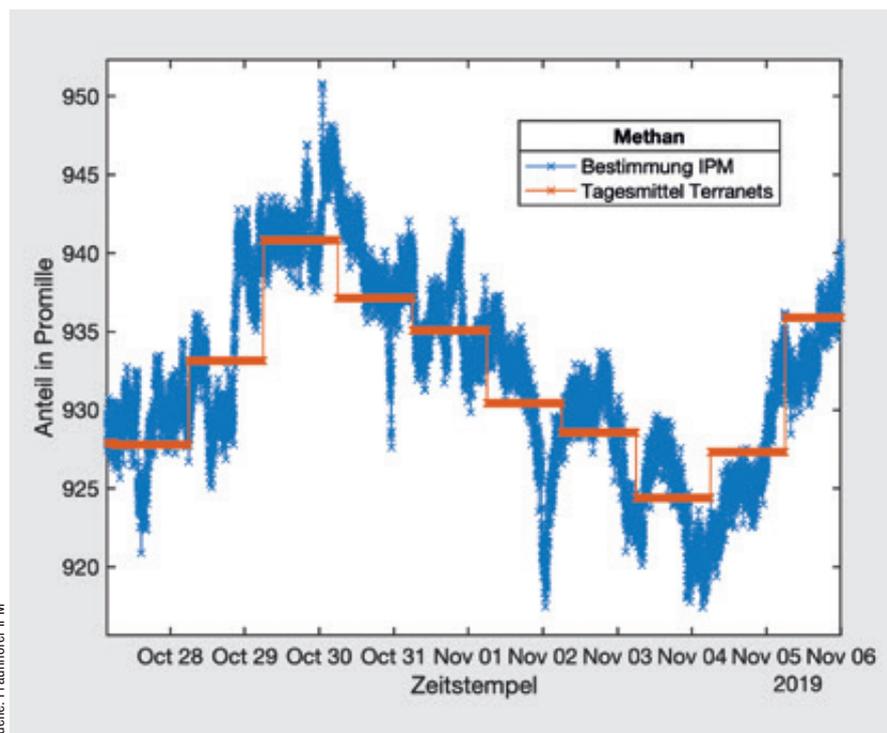
Die neu entwickelten Messsysteme wurden zunächst in Langzeittests im Gaslabor des Fraunhofer IPM charakterisiert. Diese Dauermessungen lieferten frühzeitig Rückmeldungen zu den ersten Prototypen und konnten zum Aufbau eines optimierten Gesamtsystems genutzt werden. Dieses wurde dann am Erdgas-Bypass des Fraunhofer-Instituts für Solare Energiesysteme ISE installiert (Abb. 3), die an der Stelle im Probetrieb Wasserstoff aus einem Elektrolyseur in das Erdgasnetz der badenova einspeisen können. Die räumlichen und sicherheitstechnischen Einschränkungen ließen keine Möglichkeit zur Installation eines Referenz- oder Prüfgas-Systems zu, sodass das System über acht Monate ohne jegliche Neukalibrierung betrieben wurde. Das Infrarot-Spektrometer und der Wärmeleitfähigkeitssensor führten in diesem Zeitraum insgesamt rund 125.000 Messungen durch, die Zusatzsensoren mit höherer Messfrequenz sogar 705.000 Messungen.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Analyse stimmen auch über den langen Zeitraum sehr gut mit den Daten des Erdgaslieferanten überein. **Abbildung 4** zeigt exemplarisch die Ergebnisse für Methan, Ethan und Propan über den gesamten Zeitraum von acht Monaten im Vergleich zu den Tagesmittelwerten der Messung mit dem Gaschromatografen. Das Projektteam geht zum jetzigen Zeitpunkt davon aus, dass

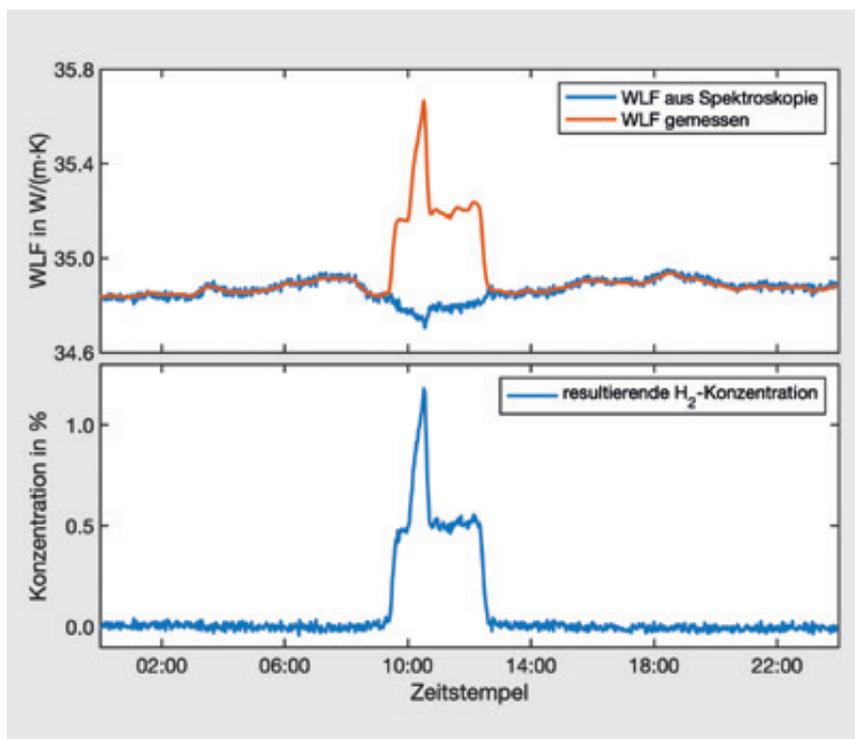
das spektroskopische System in der vorliegenden Ausführung auch bei Drücken von unter 3 bar Genauigkeiten erreicht, die eine eichamtliche Zulassung ermöglichen und damit vergleichbar zu Gaschromatografen sind.

Die relativ starken Schwankungen der Gasqualität demonstriert die **Abbildung 5** mit einem Zoom-in in die Methanbestimmung. Im Vergleich zu den Tagesmittelwerten treten Schwankungen in der Zusammensetzung des

**Abb. 5:** Zoom-in in die Methanbestimmung aus **Abbildung 4**. Man erkennt gegenüber den Tagesmittelwerten relativ starke Schwankungen im Prozentbereich in der Erdgasqualität, die insbesondere bei kritischen Prozessen eines Erdgasverbrauchers Potenzial für eine angepasste Regelung bieten.



Quelle: Fraunhofer IPM



**Abb. 6:** Daten des Wärmeleitfähigkeitssensors während einer Wasserstoff-Einspeisung im Februar 2020, im Vergleich zur berechneten Wärmeleitfähigkeit aus den spektroskopischen Daten (oben). Das Infrarot-Spektrometer erfasst keinen Wasserstoff, weshalb die Differenz von gemessener Wärmeleitfähigkeit und berechneter Wärmeleitfähigkeit für eine Bestimmung des Wasserstoffs genutzt werden kann. Damit ergibt sich eine Zumischung von 1,2 %  $H_2$  im Maximum.

## INFORMATIONEN

### Projektbeschreibung

Das Projekt „Gas-Effizienz – Schnelle Messtechnik zur effizienten Nutzung regenerativ erzeugter Gase“ ist ein im Rahmen des Programms „Innovation und Energiewende“ des Landes Baden-Württemberg durchgeführtes und mit Mitteln aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) und des Landes Baden-Württemberg gefördertes Forschungsprojekt, das zusammen mit den folgenden Partnern aus der Industrie durchgeführt wurde:

- RMA Mess- und Regeltechnik GmbH & Co. KG
- badenova, vertreten durch die Tochtergesellschaften bnNETZE GmbH und badenova WÄRMEPLUS GmbH & Co. KG
- HTCO GmbH
- Klotter Elektrotechnik GmbH
- LogiDataTech systems GmbH & Co. KG

Ziel des Vorhabens war die Erforschung, Entwicklung und Erprobung von Messtechnik zur schnellen Bestimmung der Gaszusammensetzung regenerativ erzeugter Gase von Biogas oder Power-to-Gas-Anlagen für die Einspeisung ins Gasnetz oder zur Verwendung in Blockheizkraftwerken (BHKW) und Thermoprozess-Anlagen. Damit können Schwankungen der Brenngasqualität verringert, eine effizientere Einspeisung von aufbereitetem Biogas in das Gasnetz ermöglicht und eine verbesserte Nutzung von BHKW erreicht werden. Auch die Emissionen klimaschädlicher und toxischer Gase werden damit vermindert. Mehr zum Projekt finden Sie unter [www.ipm.fraunhofer.de/de/gf/gastechnologie-spektroskopie/anw/umwelt/brennwertbestimmung/gas-effizienz.html](http://www.ipm.fraunhofer.de/de/gf/gastechnologie-spektroskopie/anw/umwelt/brennwertbestimmung/gas-effizienz.html)

Erdgases auf, welche Änderungen von mehreren Prozent innerhalb von Minuten mit sich bringen können. Ein schnelles Messsystem kann für kritische Verbraucherprozesse (wie z. B. Thermoprozessanlagen) die Möglichkeit bieten, eine Prozessregelung auf dieser Basis durchzuführen und damit die Produktqualität sicherzustellen und den Ressourcenverbrauch zu optimieren.

Darüber hinaus waren Testmessungen zur Einspeisung von Wasserstoff sehr erfolgreich: Der Wärmeleitfähigkeitssensor lieferte sowohl im Labor als auch im Feld über Monate sehr genaue und rauscharme Signale, die nur von einer vergleichsweise geringen Drift überlagert sind. **Abbildung 6** zeigt exemplarisch das Signal des Sensors bei einer kurzzeitigen Wasserstoffeinspeisung, aus dem die  $H_2$ -Konzentration sehr genau bestimmt werden kann. Insbesondere bei Anwendungen, die eine zwischenzeitliche Neukalibrierung des Sensors mithilfe der spektroskopischen Daten erlauben – wie beispielsweise Power-to-Gas-Anlagen –, erreicht der Sensor Genauigkeiten deutlich unterhalb von 0,1 Prozent Wasserstoff und kommt damit auch für eichamtliche Anwendungen infrage.

### Zusammenfassung und Ausblick

Das hier beschriebene Messsystem aus Infrarot-Spektrometer und kombinierter Zusatz-Sensorik lieferte über acht Monate verlässliche und zum eingesetzten Referenz-Gaschromatografen vergleichbare Ergebnisse, selbst wenn keine Neukalibrierung des Systems mit Prüfgasen möglich war. Die integrierte Referenzierung auf eine Zelle mit Stickstoff gleicht dabei die Drifts des spektroskopischen Systems aus und ermöglicht den Langzeit-Betrieb ohne Spül- und Referenzgase. Potenzielle Drifts des Wärmeleitfähigkeitssensors zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts lassen sich dagegen bei Power-to-Gas-Anwendungen sehr gut über zeitliche Referenzierungen auf Perioden ohne  $H_2$ -Einspeisung abfangen, sodass hier

ebenfalls Genauigkeiten im Promillebereich möglich sind.

Die potenziell hohe Messfrequenz des Systems bietet die Möglichkeit, kritische Prozesse eines Erdgasverbrauchers (z. B. Thermoprozessanlagen) auf Basis der Gaszusammensetzung zu regeln und so die Prozesseffizienz zu steigern, Ressourcen einzusparen und die Produktqualität zu optimieren. Je nach Anforderung an Schnelligkeit, Genauigkeit, Kalibrierungsintervalle und Preis kann die Ausstattung des Systems angepasst und auf die Messaufgabe optimiert werden. Darüber hinaus lässt sich die Anzahl der bestimmbareren Gase für beliebige Anwendungen erweitern, sodass beispielsweise auch Aufgaben in der Prozessmesstechnik der chemischen Industrie abgedeckt werden können.

### Danksagung

Das Projektteam dankt den Fördergebern, dem Land Baden-Württemberg und dem EFRE-Programm der Europäischen Union, für die Förderung des Vorhabens sowie den Verbundpart-

nern für die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Dank gilt darüber hinaus dem Fraunhofer ISE für die Bereitstellung der Messmöglichkeit an der Power-to-Gas-Einspeisestelle und für die Unterstützung der Messungen. ■

### Der Autor

**Dr. Carsten Bolwien** ist Projektleiter in der Abteilung Gas- und Prozesstechnologie am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM in Freiburg.

#### Kontakt:

Dr. Carsten Bolwien  
Fraunhofer-Institut für Physikalische  
Messtechnik IPM  
Georges-Köhler-Allee 301  
79110 Freiburg  
Tel.: 0761 8857-191  
E-Mail: carsten.bolwien@ipm.fraunhofer.de  
Internet: www.ipm.fraunhofer.de

## ROHRNETZKONTROLLE!

Oberirdische Überprüfung von Gasrohrnetzen



Nutzen Sie die Vorteile des digitalen Planwerks und vertrauen Sie auf die Kompetenz eines erfahrenen Dienstleisters, der zu den Pionieren der digitalen Rohrnetzüberprüfung gehört.



Q-02846-17-1-1  
DIN EN ISO 9001:2015