

# Auswirkungen von Wasserstoff, Sauerstoff und Helium auf die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Erdgas

Jan Suhr

Regel- und Messtechnik, Gasqualität, Wasserstoff, Sauerstoff, Helium

Der Artikel untersucht den systematischen Fehler, der entsteht, wenn wasserstoff-, sauerstoff- oder heliumhaltiges Erdgas mit herkömmlichen Erdgasmessgeräten analysiert wird, die für diese Bestandteile nicht ausgelegt sind. Von den drei potenziellen Quellen (Volumenmessung, Umwertung und Gasqualitätsmessung), die zu diesem Fehler beitragen, werden insbesondere der Einfluss der Gasqualitätsmessung und der Umwertung untersucht.

## Influence of hydrogen, oxygen and helium content on the measurement of natural gas properties

This paper evaluates the systematic error which results from measuring natural gas mixtures with hydrogen, oxygen or helium content with devices that are not designed to cope with these components. Of the three possible error sources volume measurement, calculation of equation of state and gas quality measurement the focus will be on the last two.

### 1. Einleitung

Nach Ende der Versorgung mit Stadtgas hat Wasserstoff im Erdgas lange Zeit in Deutschland keine Rolle gespielt. Das änderte sich mit den ersten Biogaseinspeiseanlagen im deutschen Erdgasnetz. Da aufbereitetes Biogas Wasserstoff und Sauerstoff enthalten kann, entstand ein Bedarf an Gaschromatographen, die in der Lage sein sollten, auch diese beiden "neuen" Bestandteile eichamtlich zu messen. Abgesehen von den Biogasanlagen, die Biogas mit Luft zu L-Gas konditionieren und so dem Gas Sauerstoff beimischen, geht es dabei jedoch vor allem um Grenzwertüberwachung. Der Wasserstoff- und Sauerstoffanteil des konditionierten Biogases liegt bei der Einspeisung selten deutlich über 0,1 mol-%.

Mit Aufkommen der ersten Power-to-Gas Pilotprojekte in den letzten Jahren, die reinen Wasserstoff erzeugen und direkt in das Erdgasnetz einspeisen, ist die Fähigkeit wasserstoffhaltiges Erdgas eichamtlich analysieren zu

können, unverzichtbar geworden. Heute gibt es Nachfrage nach Messgeräten, die praktisch jedes beliebige Mischungsverhältnis von Erdgas und Wasserstoff messen können, von reinem Erdgas bis hin zu reinem Wasserstoff.

### 2. Was ist heute eichamtlich möglich?

Die Abrechnungsgröße für alle Brenngase ist ja der Energieinhalt. Um also Erdgas und gegebenenfalls die Zumischungen als Energieträger abrechnen zu können, müssen Druck, Temperatur, Betriebsvolumen und die Gaszusammensetzung gemessen und mit einem Umwerter in Energie umgerechnet werden. Druck- und Temperaturmessung sind dabei nahezu gasartunabhängig. Durchflussmessung, Umwertung und Gasanalyse sind jedoch stark gasartabhängig. Sie müssen sorgfältig betrachtet werden, um zu erkennen, wenn die vorhandene alte

Messtechnik die neuen Gaszusammensetzungen nicht korrekt analysieren kann.

Für die Durchflussmessung gilt, dass Turbinenrad- und Ultraschallzähler (USZ) vom Messprinzip her grundsätzlich für die Messung wasserstoffhaltiger Gase geeignet sind. Beim USZ kann es allerdings u. a. auf Grund der geringen Dichte von Wasserstoff zu Einschränkungen von Messbereich und Messgenauigkeit kommen. Auch bei Turbinen beeinflusst die geringe Dichte des Gases die Eigenschaften des Zählers. Darüber hinaus muss bei beiden Zählertypen sichergestellt werden, dass der Wasserstoffgehalt kein sicherheitstechnisches Problem darstellt und die entsprechenden Zulassungen vorliegen. Für eichamtliche Messungen ist darüber hinaus die TR G 19 der PTB maßgeblich, in der es sinngemäß heißt, dass für die eichamtliche Durchflussmessung bei Wasserstoffanteilen oberhalb von 10 mol-% eine Herstellererklärung sowie eine Unbedenklichkeitsbescheinigung der PTB benötigt wird. Basis für letztere ist laut Aussage der PTB eine messtechnische Durchflussprüfung. Da aber bis heute kein Prüfstand für wasserstoffhaltige Erdgase zugelassen ist, ist eine eichamtliche Messung von Erdgas mit einer Wasserstoffbeimischung von mehr als 10 mol-% im Moment mit Turbinenradzählern und Ultraschallzählern nicht möglich.

Auf Seiten der Umwerter sieht es anders aus. Die ISO 6976 für die Brennwertberechnung schränkt den Wasserstoffgehalt des Gases nicht ein. Bei der AGA 8 (2017) sind bis 20 mol-% Wasserstoff möglich. Bei der SGERG88 kommt die Einschränkung nicht über den Wasserstoffanteil, sondern über die Dichte des Gases. Hier sind effektiv etwa 10 mol-% Wasserstoff möglich.

Schließlich bleibt die Gasanalyse. Wie bereits erwähnt gibt es in der ISO 6976 keine Einschränkung für den Wasserstoffanteil des Gases, so dass sich hier lediglich eine Einschränkung durch den höchsten bisher zugelassenen Wasserstoffanteil ergibt. Bei dem PGC 9304 (Bild 1) der RMG beträgt dieser zugelassene maximale Wasserstoffanteil 20 mol-%.

### 3. Welchen Einfluss haben die Komponenten auf die Eigenschaften von Erdgas?

Es existieren zu diesem Thema mittlerweile eine ganze Reihe sehr guter Abhandlungen, so dass sich dieser Abschnitt darauf beschränkt, zu erklären, wie sich die physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff, Sauerstoff und Helium auf Brennwert und Umwertung auswirken.

Die in einem Volumen Gas enthaltene Energie hängt direkt vom Brennwert des Gases und dieser wiederum von der Zusammensetzung des Gases ab. Ersetzt man eine Komponente mit hohem Brennwert gegen eine mit niedrigem Brennwert, wird der Brennwert des Gemisches

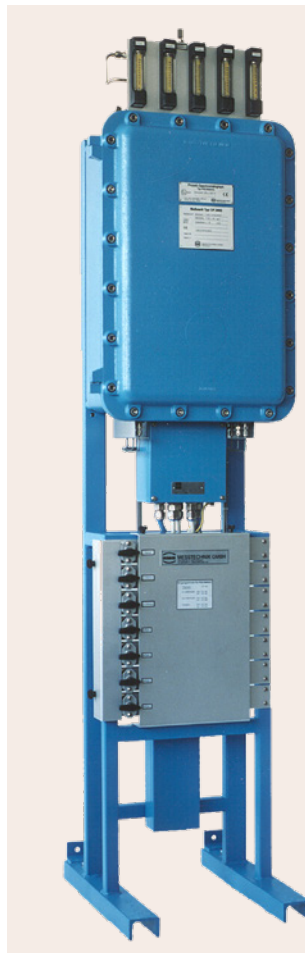


Bild 1: PGC 9304

und damit der Energieinhalt sinken. Der Brennwert aller Komponenten eines Gases ist also entscheidend für den Gesamtbrennwert. Eine fehlerhafte Messung der Gaszusammensetzung führt folglich zu einem fehlerhaften Brennwert des Gemisches.

Bei idealen Gasen ist das Produkt von Volumen und Druck der Temperatur proportional, unabhängig von der Gaszusammensetzung mit einem konstanten Proportionalitätsfaktor. Im Unterschied dazu ist bei realen Gasen dieser Proportionalitätsfaktor nicht konstant, sondern von Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung abhängig. Erdgas verhält sich mit steigendem Druck und sinkender Temperatur zunehmend nicht-ideal. Die K-Zahl drückt das Verhältnis der Zustandszahl eines Gases bei Betriebsbedingungen ( $Z_b$ ) zu derjenigen bei Normbedingungen ( $Z_n$ ) aus. Sie ist also ein Maß dafür, wie nicht-ideal sich ein Gas verhält. Man verwendet sogenannte Zustandsgleichungen, mit denen die K-Zahl des Gases näherungsweise berechnet werden kann. Tauscht man eine Komponente eines Gasgemisches gegen eine andere aus, wird das Einfluss auf das nicht-ideale Verhalten des Gases haben. Je stärker sich die physikalischen Eigenschaften der beiden Komponenten unterscheiden, desto

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung einiger physikalischer Eigenschaften von Methan, Wasserstoff, Helium und Sauerstoff [Quelle: Wikipedia]

	Methan-CH <sub>4</sub>	Wasserstoff-H <sub>2</sub>	Helium-He	Sauerstoff-O <sub>2</sub>	
<b>Ordnungszahl</b>	–	1	2	8	
<b>Molekülmasse</b>	16,04	2,02	4,00	32,00	g/mol
<b>Dichte</b>	0,72	0,09	0,18	1,43	kg/m <sup>3</sup>
<b>molarer Brennwert</b>	-890	-286	0	0	kJ/mol
<b>Schallgeschwindigkeit</b>	466	1270	970	318	m/s
<b>Wärmeleitfähigkeit</b>	0,03	0,18	0,15	0,03	W/m · K

**Tabelle 2:** Zusammensetzungen der Modellgase mit berechneten Brennwerten und Normdichten für den PGC 9304

	H-Gas	0,05 He	0,5 He	1,0 He	0,05 O <sub>2</sub>	0,5 O <sub>2</sub>	1,0 O <sub>2</sub>	0,1 H <sub>2</sub>	0,2 H <sub>2</sub>	1,0 H <sub>2</sub>	2,0 H <sub>2</sub>	10,0 H <sub>2</sub>	20,0 H <sub>2</sub>
<b>Methan [mol-%]</b>	<b>90,200</b>	90,150	89,700	89,200	90,150	89,700	89,200	90,100	90,000	89,200	88,200	80,200	70,200
<b>Ethan [mol-%]</b>	<b>4,000</b>	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
<b>Propan [mol-%]</b>	<b>2,000</b>	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
<b>iso-Butan [mol-%]</b>	<b>0,500</b>	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
<b>n-Butan [mol-%]</b>	<b>0,500</b>	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
<b>iso-Pentan [mol-%]</b>	<b>0,100</b>	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
<b>n-Pentan [mol-%]</b>	<b>0,100</b>	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
<b>n-Hexan [mol-%]</b>	<b>0,100</b>	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
<b>Kohlendioxid [mol-%]</b>	<b>1,000</b>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<b>Stickstoff [mol-%]</b>	<b>1,500</b>	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
<b>Sauerstoff [mol-%]</b>	<b>0,000</b>	0,000	0,000	0,000	<b>0,050</b>	<b>0,500</b>	<b>1,000</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Wasserstoff [mol-%]</b>	<b>0,000</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>0,100</b>	<b>0,200</b>	<b>1,000</b>	<b>2,000</b>	<b>10,000</b>	<b>20,000</b>
<b>Helium [mol-%]</b>	<b>0,000</b>	<b>0,050</b>	<b>0,500</b>	<b>1,000</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Brennwert [kWh/m<sup>3</sup>]</b>	<b>11,8103</b>	<b>11,8047</b>	<b>11,7546</b>	<b>11,6988</b>	<b>11,8048</b>	<b>11,7548</b>	<b>11,6994</b>	<b>11,8027</b>	<b>11,7951</b>	<b>11,7344</b>	<b>11,6585</b>	<b>11,0518</b>	<b>10,2949</b>
<b>Normdichte [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>0,8157</b>	<b>0,8154</b>	<b>0,8129</b>	<b>0,8102</b>	<b>0,8160</b>	<b>0,8192</b>	<b>0,8228</b>	<b>0,8150</b>	<b>0,8144</b>	<b>0,8093</b>	<b>0,8030</b>	<b>0,7524</b>	<b>0,6893</b>

größer ist der Effekt. Auch für die K-Zahl führt eine fehlerhafte Gaszusammensetzung also zu einem fehlerhaften Ergebnis.

**Tabelle 1** zeigt den Brennwert und einige andere physikalische Eigenschaften von Wasserstoff, Sauerstoff und Helium im Vergleich zu Methan. Methan wird hier als Referenz verwendet, weil Erdgas meist mehr als 90 % Methan enthält, so dass die physikalischen Eigenschaften von allen Erdgasen denen von Methan ähnlich sind. Die drei anderen Komponenten unterscheiden sich in Dichte und Brennwert deutlich von Methan.

#### 4. Welchen Messfehler entstehen dadurch in der Gasanalyse?

Im Weiteren wird es darum gehen, welchen Effekt die Anwesenheit von Wasserstoff, Sauerstoff und Helium in Erdgas hat, wenn zur Gasanalyse Messtechnik eingesetzt wird, die diese Bestandteile nicht analysieren kann. Aus dem Einfluss der Komponenten auf die physikalischen Eigenschaften und dem Wissen um die Funktionsweise der

Messgeräte kann abgeleitet werden, wie sich die Messgeräte in diesem Fall verhalten werden und welche Fehler daraus entstehen.

Für die Durchflussmessung ist die zu erwartende Messabweichung schwer vorherzusagen. Turbinenradgaszähler sind Reynoldszahl-abhängig, so dass die Messabweichung sowohl von der Zusammensetzung als auch von Druck und Temperatur abhängt. Bei Ultraschallzählern spielt vor allem die veränderte Schallgeschwindigkeit und die Schallabsorption eine Rolle. Für beide Zählertypen gilt, dass eine quantitative Aussage schwierig ist. Im weiteren Verlauf wird der systematische Fehler der Durchflussmessung deshalb vernachlässigt.

Anders sieht es bei Gasanalysegeräten aus, die die Gaszusammensetzung ermitteln, welche Basis für die Brennwertberechnung und für die Umwertung (Berechnung des Normvolumens) ist. Weiß man, wie sich ein Prozess-Gaschromatograph, der für normales Erdgas zugelassen ist, verhält, wenn Wasserstoff, Sauerstoff oder Helium anwesend ist, lässt sich vorhersagen, wie das (fehlerhafte) Messergebnis aussehen wird. Die ermittelte

„falsche“ Gaszusammensetzung führt dann zu einem berechenbaren fehlerhaften Brennwert und zu einer fehlerhaften Umwertung.

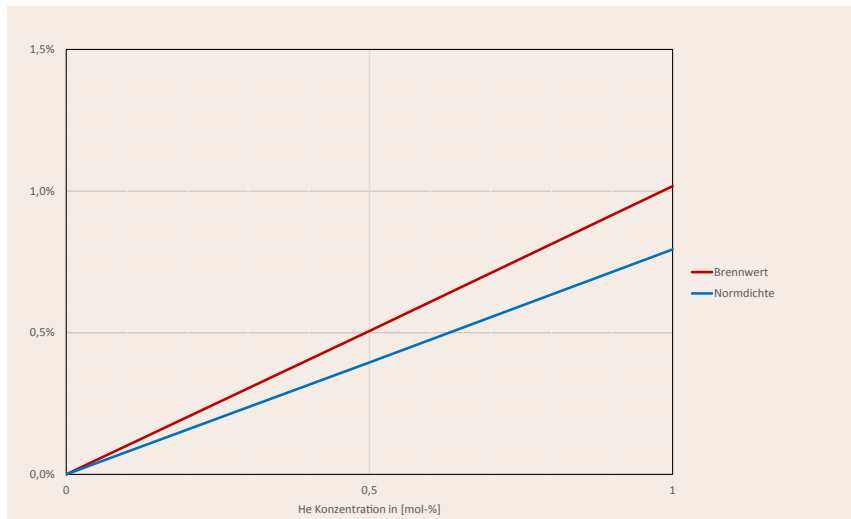
Um den dadurch entstandenen Fehler bewerten zu können, wird hier folgendes Vorgehen gewählt: Zunächst definiert man eine Reihe von Gaszusammensetzungen (Modellgase). Als Ausgangszusammensetzung wird ein typisches H-Gas ohne die zu betrachtenden Komponenten Sauerstoff, Helium und Wasserstoff gewählt. Daraus werden jeweils drei (für Sauerstoff und Helium) bzw. sechs (für Wasserstoff) Zusammensetzungen abgeleitet, bei denen Methan gegen einen steigenden Anteil der jeweiligen Komponente ersetzt wird. **Tabelle 2** zeigt die gewählten Zusammensetzungen und die dazu nach ISO 6976 berechneten Brennwerte und Normdichten. Die Tabelle stellt also die Referenzwerte für Zusammensetzung, Brennwert und Normdichte dar. Ein RMG PGC 9304, der für 20 % Wasserstoff, 5 % Sauerstoff und 1 % Helium eichamtlich zugelassen ist, würde die in **Tabelle 2** berechneten Ergebnisse ausgeben.

Im Gegensatz dazu würde beispielsweise ein RMG PGC 9301, der nur für „normales“ Erdgas zugelassen ist, abweichende Ergebnisse zeigen, da er Wasserstoff, Sauerstoff und Helium nicht detektieren kann.

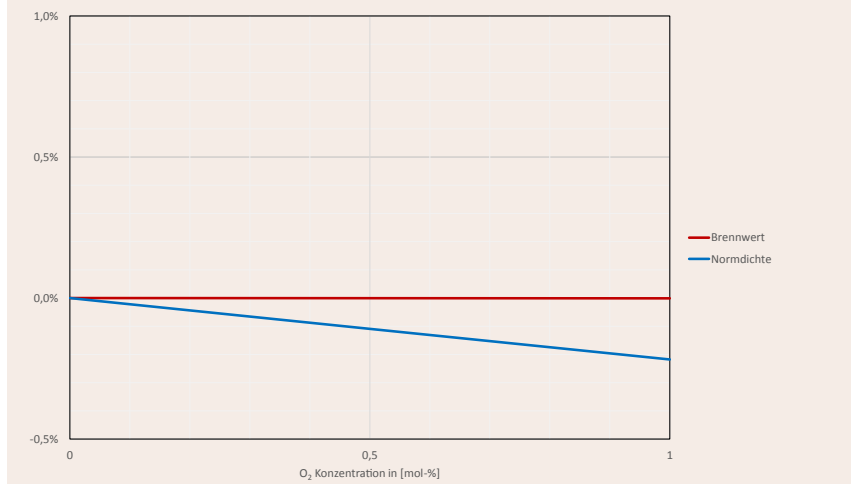
Wie würde sich ein PGC 9301 (als Beispiel für einen beliebigen Standard Erdgas PGC) verhalten, wenn das Erdgas einen Anteil Helium enthielte? Da der PGC Helium als Trägergas verwendet, würde Helium in der Probe nicht zu einem Signal am Detektor führen. Da Helium zwar mit dem Rest der Probe injiziert aber nicht detektiert wird, würde der Heliumanteil in der Summe der gemessenen Konzentrationen fehlen. Die Normierung würde dann dafür sorgen, dass das „fehlende“ Helium anteilig nach Konzentration auf die anderen Komponenten „verteilt“ wird. Weil das gewählte Beispiel über 90 % Methan enthält, bedeutet das, dass der Großteil des Heliumanteils als Methan ausgegeben wird. **Tabelle 3** zeigt die resultierenden Gaszusammensetzungen, so wie sie ein PGC 9301 aus den in **Tabelle 2** definierten Gaszusammensetzungen ermitteln würde.

**Bild 2** zeigt grafisch, wie sich die Messergebnisse für Brennwert und Normdichte vom 9304 (Referenz) zum 9301 (Standard Erdgas) unterscheiden würden. Erwartungsgemäß führt 1 % Helium etwa zu einem um 1 % zu hohen Brennwert (rote Kurve), da 1 % Helium (nicht brennbar) durch 1 % Methan ersetzt wird. Einen ähnlichen Effekt sieht man in der Normdichte (blau Kurve), hier auf Grund der deutlich geringeren Dichte von Helium im Vergleich zu Methan.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff würde sich der PGC 9301 anders verhalten. Sauerstoff und Stickstoff haben relativ ähnliche physikalische Eigenschaften. Sie können durch die in einem Standard Erdgas PGC dafür verwendete



**Bild 2:** Abweichung der berechneten Messwerte für Normdichte und Brennwert des PGC 9301 gegenüber dem PGC 9304 in % für die Helium-haltigen Gase



**Bild 3:** Abweichung der berechneten Messwerte für Normdichte und Brennwert des PGC 9301 gegenüber dem PGC 9304 in % für die Sauerstoff-haltigen Gase

te Trennsäule nicht aufgetrennt werden. Man findet im Chromatogramm einen gemeinsamen Peak, der nicht nur Stickstoff, sondern auch den unbekanntem Sauerstoffanteil enthält. Auf Grund der ähnlichen Wärmeleitfähigkeit der beiden Komponenten bedeutet das im Ergebnis, dass der PGC 9301 näherungsweise den Sauerstoffanteil der Probe 1:1 als zusätzlichen Stickstoff ausweisen würde. Die unnormierte Summe würde hierdurch also praktisch nicht beeinflusst. Die simulierten Analyseergebnisse sind wieder in **Tabelle 3** zu sehen. Der PGC 9304 hat im Gegensatz zum PGC 9301 eine zusätzliche dritte Trennsäule, die genau dieses Problem löst, indem sie Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auftrennt.

**Bild 3** zeigt die zu erwartenden Messergebnisse für Brennwert und Normdichte bei einem Sauerstoffanteil von bis zu 1 mol-%. Man erkennt, dass es in diesem Fall keinen nennenswerten Fehler für den Brennwert (rote

**Tabelle 3:** Zusammensetzungen, Brennwerte und Normdichten, die ein Standard Erdgas PGC 9301 für die Modellgase aus **Tabelle 2** ermitteln würde

	H-Gas	0,05 He	0,5 He	1,0 He	0,05 O <sub>2</sub>	0,5 O <sub>2</sub>	1,0 O <sub>2</sub>	0,1 H <sub>2</sub>	0,2 H <sub>2</sub>	1,0 H <sub>2</sub>	2,0 H <sub>2</sub>	10,0 H <sub>2</sub>	20,0 H <sub>2</sub>
Methan [mol-%]	90,200	90,195	90,151	90,101	90,150	89,700	89,200	90,190	90,180	90,101	90,000	89,111	87,750
Ethan [mol-%]	4,000	4,002	4,020	4,040	4,000	4,000	4,000	4,004	4,008	4,040	4,082	4,444	5,000
Propan [mol-%]	2,000	2,001	2,010	2,020	2,000	2,000	2,000	2,002	2,004	2,020	2,041	2,222	2,500
iso-Butan [mol-%]	0,500	0,500	0,503	0,505	0,500	0,500	0,500	0,501	0,501	0,505	0,510	0,556	0,625
n-Butan [mol-%]	0,500	0,500	0,503	0,505	0,500	0,500	0,500	0,501	0,501	0,505	0,510	0,556	0,625
iso-Pentan [mol-%]	0,100	0,100	0,101	0,101	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,101	0,102	0,111	0,125
n-Pentan [mol-%]	0,100	0,100	0,101	0,101	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,101	0,102	0,111	0,125
n-Hexan [mol-%]	0,100	0,100	0,101	0,101	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,101	0,102	0,111	0,125
Kohlendioxid [mol-%]	1,000	1,001	1,005	1,010	1,000	1,000	1,000	1,001	1,002	1,010	1,020	1,111	1,250
Stickstoff [mol-%]	1,500	1,501	1,508	1,515	1,550	2,000	2,500	1,502	1,503	1,515	1,531	1,667	1,875
Sauerstoff [mol-%]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wasserstoff [mol-%]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Helium [mol-%]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Brennwert [kWh/m <sup>3</sup> ]	11,8103	11,8107	11,8141	11,8179	11,8047	11,7548	11,6992	11,8110	11,8118	11,8179	11,8255	11,8934	11,9973
Normdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	0,8157	0,8157	0,8162	0,8167	0,8159	0,8183	0,8210	0,8158	0,8159	0,8167	0,8177	0,8266	0,8402

**Tabelle 4:** Ergebnisse für die Gesamtfehler, die sich aus den Brennwertfehlern und den Fehlern der Zustandszahl zusammensetzen. Die Zustandszahlen wurden jeweils über AGA8 (2017) und SGERG88 (Set B) berechnet

AGA8	0 mol-% H <sub>2</sub>	0,1 mol-% H <sub>2</sub>	0,2 mol-% H <sub>2</sub>	1 mol-% H <sub>2</sub>	2 mol-% H <sub>2</sub>	10 mol-% H <sub>2</sub>	20 mol-% H <sub>2</sub>
1 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,71%	1,43%	7,60%	16,51%
2 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,72%	1,44%	7,66%	16,62%
4 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,73%	1,46%	7,77%	16,86%
16 bar	0,00%	0,08%	0,16%	0,79%	1,60%	8,48%	18,35%
50 bar	0,00%	0,10%	0,21%	1,04%	2,08%	10,94%	23,48%

Gerg88-B	0 mol-% H <sub>2</sub>	0,1 mol-% H <sub>2</sub>	0,2 mol-% H <sub>2</sub>	1 mol-% H <sub>2</sub>	2 mol-% H <sub>2</sub>	10 mol-% H <sub>2</sub>
1 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,71%	1,43%	7,60%
2 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,72%	1,44%	7,66%
4 bar	0,00%	0,07%	0,14%	0,73%	1,46%	7,78%
16 bar	0,00%	0,08%	0,16%	0,80%	1,61%	8,53%
50 bar	0,00%	0,11%	0,21%	1,06%	2,13%	11,17%

Kurve) gibt. Die Ursache dafür ist, dass der Brennwert von Stickstoff genauso wie der von Sauerstoff 0 beträgt. Da vereinfacht ausgedrückt Sauerstoff 1:1 gegen Stickstoff ersetzt wird, bleibt der Brennwert der Probe praktisch unbeeinflusst. Im Gegensatz dazu wird die Normdichte (blaue Kurve) beim PGC 9301 unterbewertet, weil der deutlich dichtere Sauerstoff gegen Stickstoff mit geringerer Dichte ersetzt wird.

Der in der Praxis interessanteste Fall ist die Anwesenheit von Wasserstoff im Erdgas. Im Prinzip verhält sich Wasserstoff ähnlich wie Sauerstoff. Er kann ebenfalls nicht

vom Stickstoff abgetrennt werden und wird zusammen mit diesem (und mit Sauerstoff) in einem Peak dargestellt. Im Gegensatz zum Sauerstoff, hat Wasserstoff jedoch eine Wärmeleitfähigkeit die 6x höher ist als die von Stickstoff und die der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases Helium sehr nahekommt. Das bedeutet, dass Wasserstoff im Gegensatz zum Stickstoff eine etwa 200x schlechtere Empfindlichkeit am Detektor hat. Der vermeintliche Stickstoffpeak würde also selbst bei sehr hohem Wasserstoffanteil kaum merklich erhöht. Im Endeffekt heißt das, dass der Wasserstoff auf dem 9301 fast „unsichtbar“ ist und

sich damit etwa so verhalten würde wie Helium und nicht so wie Sauerstoff. Der Wasserstoffanteil wird über die Normierung auf die restlichen Komponenten verteilt. Entsprechende simulierte Analysenergebnisse sind in **Tabelle 3** zu finden.

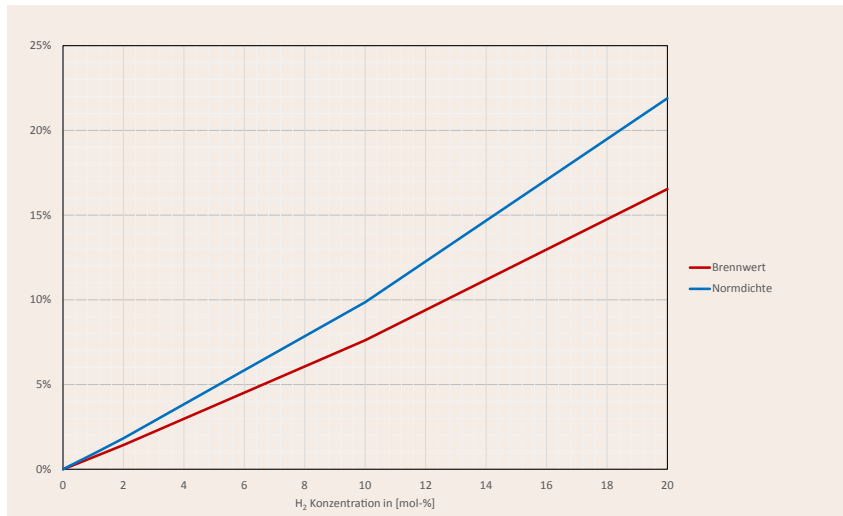
**Bild 4** zeigt das Verhalten von Brennwert und Normdichte bis zu einem maximalen Anteil von 20 mol-% Wasserstoff. Deutlich sichtbar ist hier, dass das Verhalten beim Wasserstoff nicht so linear ist, wie bei Sauerstoff und Helium, bei denen nur der Bereich bis maximal 1 % betrachtet wurde. Für den Brennwert zeigt sich, dass der Fehler des Brennwertes (rote Kurve) für 10 % Wasserstoff etwa bei +10 %, für 20 % Wasserstoff schon bei +22 % liegt. Die gemessene Normdichte (blaue Kurve) wird wegen der sehr geringen Dichte von Wasserstoff gegenüber Methan ebenfalls überbewertet.

### 5. Welche Auswirkungen hat das auf die Umwertung?

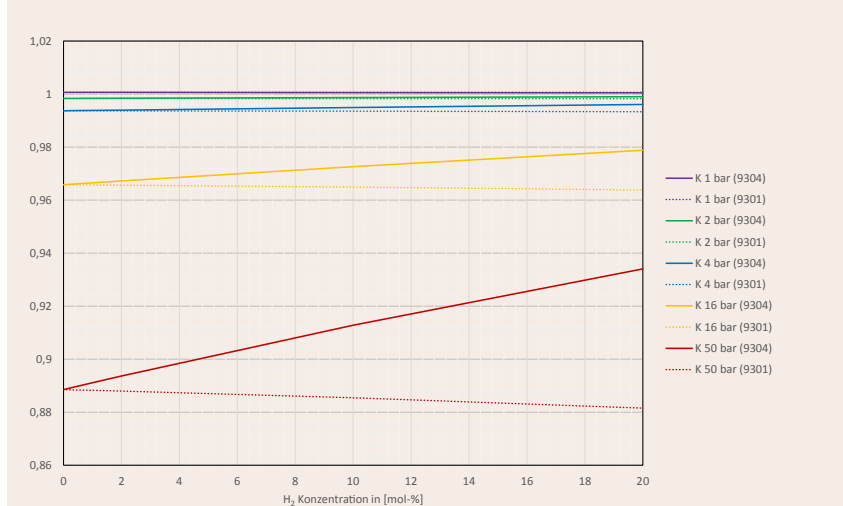
Die im letzten Abschnitt gezeigten korrekten Messergebnisse des PGC 9304 sowie die fehlerbehafteten Messergebnisse des PGC 9301, würden dann im Umwerter in die Berechnung der Zustandsgleichung eingehen und dort wegen der falschen Gaszusammensetzung (aus den 9301 Ergebnissen) im Weiteren zu einer falschen Kompressibilität bzw. K-Zahl führen.

Da der zu erwartende Fehler im typischen Konzentrationsbereich für Helium und für Sauerstoff sehr gering ist, wird im Weiteren nur noch Wasserstoff untersucht, bei dem in der Praxis wesentlich höhere Konzentrationen eine Rolle spielen werden. **Bild 5** zeigt die Ergebnisse für die K-Zahl Berechnung aus der Zustandsgleichung AGA 8 (2017). Dargestellt ist die K-Zahl in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration des Gases. Fünf verschiedene Drücke werden durch die unterschiedlich farbigen Kurven repräsentiert. Die durchgezogenen Linien zeigen dabei jeweils die korrekten Ergebnisse, die auf den PGC 9304 „Messwerten“ basieren, die gestrichelten Linien zeigen die fehlerhaften Ergebnisse, die auf den PGC 9301 „Messwerten“ basieren.

Zu erkennen ist einerseits, dass der Fehler, der durch die Umwertung basierend auf der falsch ermittelten Gaszusammensetzung beruht, zwar für niedrige Drücke und niedrige Wasserstoffkonzentrationen sehr klein ist, aber sowohl mit zunehmendem Druck als auch mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ansteigt. Bei einem Druck von 50 bar sieht man bereits bei 1 mol-% Wasserstoffanteil eine Abweichung zwischen den beiden Kurven, die größer ist als die Abweichung bei 2 bar und 20 mol-% Wasserstoff. Der Fehler in der K-Zahl ist also sehr stark druckabhängig, was sich leicht erklären lässt, da die K-Zahl ein Maß für das nicht-ideale Verhalten eines Gases



**Bild 4:** Abweichung der berechneten Messwerte für Normdichte und Brennwert des PGC 9301 gegenüber dem PGC 9304 in % für die Wasserstoff-haltigen Gase



**Bild 5:** Vergleich der berechneten K-Zahl aus dem PGC 9304 mit der berechneten „falschen“ K-Zahl aus dem PGC 9301 bei fünf verschiedenen Drücken

ist. Bei niedrigem Druck verhalten sich Gase unabhängig von ihrer Zusammensetzung annähernd ideal. Bei hohem Druck verhalten sie sich zunehmend nicht-ideal und die falsch ermittelte Gaszusammensetzung wirkt sich immer stärker aus.

### 6. Wie würden sich diese Ergebnisse auf die Energieabrechnung auswirken?

Um zu zeigen, wie sich die oben dargestellten „Messfehler“ in Brennwert und K-Zahl auswirken, muss die Energie und deren Fehler berechnet werden. Der Energieinhalt ergibt sich aus dem Brennwert multipliziert mit dem Normvolumen. Letzteres kann dargestellt werden als Be-

**Bild 6:** Ableitung des berechneten Gesamtfehlers für die Energie aus dem Brennwertfehler und dem Fehler der Zustandszahl

$$E = V_n \cdot H_s = V_b \cdot Z \cdot H_s$$

$$E \cdot \delta E = V_b \cdot (Z \cdot \delta Z) \cdot (H_s \cdot \delta H_s)$$

$$E \cdot \delta E = V_n \cdot H_s \cdot \delta H_2$$

$$\delta E = \delta H_2$$

$E$ :	Energie
$\delta E$ :	Fehler von E
$V_n$ :	Normvolumen
$V_b$ :	Betriebsvolumen
$Z$ :	Zustandszahl
$\delta Z$ :	$H_2$ -Fehler von Z
$H_s$ :	Brennwert
$\delta H_s$ :	$H_2$ -Fehler von $H_s$
$\delta H_2$ :	$H_2$ -Gesamtfehler

triebsvolumen mal der Zustandszahl, welche die K-Zahl sowie die Temperatur und Druckverhältnisse enthält. Die bekannten Fehler der Zustandszahl und des Brennwertes können dann zu einem Gesamtfehler für die Energie zusammengefasst werden, wie in **Bild 6** dargestellt.

Zu beachten ist, dass es bei dieser gesamten Betrachtung ausschließlich um systematische Fehler geht, die aus der fehlerhaften Gaszusammensetzung resultieren und die vorzeichenbehaftet sind. Dabei ist der Brennwert und dessen Fehler direkt von der Gaszusammensetzung abhängig. Die Zustandszahl und deren Fehler hängen von der berechneten K-Zahl sowie von Druck- und Temperaturmessung ab. Letztere können näherungsweise als nicht abhängig von der Zusammensetzung des Gases angesehen werden, so dass der Fehler von Z direkt dem Fehler der K-Zahl entspricht. Schließlich ist der Fehler der Volumenmessung V, wie oben erklärt, unbekannt und kann daher hier nicht berücksichtigt werden. Um eine Atmosphärenkorrektur zu vermeiden, wird noch Umgebungsdruck gleich Standarddruck angenommen.

Geht man so vor und berechnet die sich ergebenden Fehler für die Energie mit AGA8 (2017) und mit SGERG88 (Set B) bei 20°C und für Drücke zwischen Atmosphäre und 50 bar, erhält man die in **Tabelle 4** dargestellten Ergebnisse.

Zunächst fällt auf, dass der Fehler bis 4 bar praktisch nicht druckabhängig ist und nur vom Brennwert abhängt. Oberhalb von 4 bar wird der Fehler größer, weil der Anteil aus der Umwertung (nicht-ideales Verhalten) mit steigendem Druck wächst und weil beide Fehleranteile das gleiche Vorzeichen haben. Die beiden betrachteten Zustandsgleichungen verhalten sich im untersuchten Bereich sehr ähnlich.

Die wichtigste Erkenntnis ist jedoch, dass der absolute Fehler, der sich für die Energie ergibt, keineswegs vernachlässigt werden kann. Ein Wasserstoffanteil von 0,2 mol-% kann bereits zu mehr als 0,2 % Fehler in der Energie führen. Bei 20 mol-% Wasserstoff und 50 bar Druck liegt der Fehler für die Energie und damit für die Abrechnung bereits bei über 23 %!

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst sollte betont werden, dass es sich bei der gesamten Betrachtung um ein rechnerisches Beispiel handelt. Hierbei wurden einige Vereinfachungen gemacht, die jeweils im Text erwähnt sind. Die hier gezeigten Ergebnisse sind offensichtlich von der gewählten Gaszusammensetzung abhängig, lassen sich also nur qualitativ auf andere Gaszusammensetzungen übertragen. Ein höherer Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen sollte sowohl den Brennwert-Fehler als auch den K-Zahl-Fehler erhöhen. Ein höherer Anteil an Stickstoff oder Kohlendioxid würde beide Fehler reduzieren.

Eichamtlich betrachtet muss ab 0,1 mol-% Wasserstoff im Erdgas ein Gasanalysegerät wie der RMG PGC 9304 verwendet werden, das den Wasserstoffanteil berücksichtigt, da sonst falsch abgerechnet würde.

Alles in allem könnten heute Erdgase mit bis zu 10 mol-% Wasserstoff eichamtlich korrekt gemessen und abgerechnet werden, wobei das einschränkende Element die Volumenmessung ist, die derzeit nicht für höhere Wasserstoffanteile kalibriert werden kann. Bei Gasanalyse und Umwertung ist schon heute ein Wasserstoffanteil von bis zu 20 mol-% eichamtlich möglich. Für die Zukunft lassen sich diese Grenzen sicher weiter nach oben schieben.

Autor



Dr. Jan Suhr  
 RMG Messtechnik GmbH |  
 Butzbach |  
 Tel.: +49 6033 897 195 |  
 jan.suhr@rmg.com