

Messsystem zur korrelativen Messung von Brenngasen

Wilfried Diekmann, Leonard Voßgrag

In Deutschland wird die Versorgung mit Gas im Rahmen der Marktraumumstellung einheitlich auf Erdgas vom Typ H umgestellt [4]. Das ist in den betroffenen Regionen mit viel Aufwand verbunden, da die häuslichen Brenner auf die geänderte Gasbeschaffenheit umgestellt werden müssen. Dabei ist eine Optimierung der Abgaswerte schon innerhalb der engen Grenzen des Typ H regional erforderlich [1]. Im industriellen Bereich ist die Toleranz für Schwankungen der Beschaffenheit oft noch viel enger, z.B. in der Produktion von Flachglas.

Als Konsequenz des russischen Angriffskriegs muss sich Europa in Bezug auf die Lieferländer öffnen. Es ist zu erwarten, dass Schwankungen regional und zeitlich noch größer ausfallen werden.

Im Rahmen der Maßnahmen zur schrittweisen Umstellung auf regenerative Energiequellen werden sich Verbraucher in den kommenden Jahren auf Gemischkomponenten wie Kohlendioxid aus Biogas und Wasserstoff aus der Elektrolyse einstellen müssen.

Mit den beschriebenen Streuungen hat aber auch die Messtechnik ein Problem. Viele Geräte basieren auf dem Korrelationsverfahren, welches die Signale mehrerer kostengünstiger Messkanäle mit Werten der Gasbeschaffenheit wie Brennwert oder Wobbeindex korreliert. Dabei wird häufig das in bisherigen Quellen nahezu konstante Stoffmengen-Verhältnis der höheren Alkane ausgenutzt [2]. Weicht dieses von 3:1 für die Anteile von Ethan und Propan ab, so steigen die Anzeigefehler schnell an. Gaschromatographie und Kalorimetrie haben einen großen Dynamikbereich in Bezug auf die erfassbaren Gemische. Allerdings ist bei den meist auf nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie NDIR und Wärmeleitung basierenden korrelativ messenden Geräten die Handhabung und das Preis-Leistungsverhältnis deutlich günstiger. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Gaschromatographie besteht in der kürzeren Ansprechzeit, welche bei der Regelung von empfindlichen thermischen Prozessen notwendig ist. Dieser Gerätetyp kommt mit längeren Kalibrierintervallen aus und die regelmäßige Validierung erfolgt meist automatisch. Um die genannten Herausforderungen zu meistern, ist die Erweiterung des Akzeptanzbereichs auf zukünftige Gasbeschaffenheiten erforderlich.

Messbarkeit der Genauigkeit aller Parameter der Gasbeschaffenheit

In einer umfassenden Studie hat die Union Instruments GmbH einen Demonstrator aufgebaut, der die Gemisch-Palette deutlich erweitert und dabei mit guter Genauigkeit alle Parameter der Gasbeschaffenheit messen kann. Als Messkanäle werden mehrere NDIR-Sensoren und ein Wärmeleitungssensor verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Mischungen von Methan, Ethan und Propan, sowie größere Anteile von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bezüg-

lich der Parameter Brennwert, Wobbe-Index und Methanzahl korrekt angezeigt werden können.

Der Ansatz zur Ableitung einer Messgröße aus den einzelnen Signalen der Messkanäle basiert auf den Korrelationen, die sich empirisch aus den Daten für eine Vielzahl von Gemischen ergeben. Die Art der gefundenen Korrelationen hängt stark von der Auswahl der Wellenlängen der Interferenzfilter der NDIR-Kanäle ab. Zwei Wellenlängen liegen dabei im Bereich 3,3 bis 3,5 μm . Hier absorbieren die Alkane besonders stark. Allerdings ist die Überlappung der Absorptionsbanden hier auch besonders groß. Daher lag ein Schwerpunkt der Studie in der Trennung des Einflusses von Ethan und Propan auf diese beiden Messkanäle.

Für die Lösung eines solchen Problems kommen Methoden der multivariaten Kalibrierung in Frage. Lineare Modelle aus der Chemometrie eignen sich insbesondere bei kleinen Konzentrationen für Probleme der Infrarot-Spektroskopie. Bei der Analyse von Brenngas sind die Zusammenhänge zwischen Messwert und Stoffmengen allerdings stark nicht-linear. Ein anderes Verfahren kommt aus dem Bereich Deep Learning. Ein Künstliches Neuronales Netz kann mit Hilfe einer Vielzahl von Trainingsdaten angelernt werden, so dass es auch für nicht trainierte Gemische korrekte Werte anzeigt. KNNs kommen dabei auch mit nicht-linearen Eingangswerten gut zurecht.

Dieses Verfahren wurde jedoch zugunsten eines korrelativen Ansatzes verworfen, da die erforderliche Menge an Trainingsdaten einen zu hohen Aufwand für die Kalibrierung eines solchen Sensors in der Produktion bedeutet hätte. Das aktuelle Verfahren erfordert die Kalibrierung auf einzelne binäre und ternäre Gemische der Komponenten Methan, Ethan, Propan, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxid.

NDIR-Sensoren

NDIR-Sensoren messen die Veränderung der Strahlung einer meist thermischen Strahlungsquelle bei Veränderung der Konzentration eines Infrarot-aktiven Stoffes mittels eines Infrarot-Detektors mit vorgeschaltetem Schmalbandfilter. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt diesen Zusammenhang durch eine Exponentialfunktion des Produktes aus Teilchendichte c und Weglänge l . Letztere ist meist die Länge einer Küvette, welche von dem Messgas durchströmt wird.

Eine Reihe von Einflüssen erschwert die Umrechnung des Signals. Thermische Strahler zeigen gewisse Schwankungen und Driften der Intensität. Temperaturänderungen wirken auf die Teilchendichte, die Mittenwellenlänge des Schmalbandfilters und auf die Signalamplituden der Detektoren. Eine Druckänderung verändert das Absorptionsspektrum des Stoffes. In einem Gemisch wechselwirken die Moleküle verschiedener Komponenten miteinander, was zusätzlich zu der genannten spektralen Querempfindlichkeit einen Einfluss auf die Empfindlichkeit des Sensors hat. Die Maßnahmen zur Kompensation dieser Einflüsse sind gut bekannt. Eine Referenzwellenlänge, bei der keine nennenswerte Absorption durch die beteiligten Stoffe zu erwarten ist, erlaubt die Messung der Strahlerleistung zur Korrektur. Druck und Temperatur werden konstant gehalten. Die Stoßwechselwirkung lässt sich allerdings nur dann korrigieren, wenn die Stoffmengen der Komponenten des Gemisches bekannt sind. Hier hat sich gezeigt, dass sich Korrelationen und Iterationen aufstellen lassen, die eine ausreichende Verbesserung bringen.

Der Wärmeleitdetektor WLD misst die Fähigkeit des Gasgemisches Wärme von einer Quelle zu einer Senke zu transportieren. Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase ist zum Teil sehr unterschiedlich. Wasserstoff leitet Wärme ca. 5,5 mal stärker als Methan. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gemischs lässt sich nach bekannten Methoden berechnen, wenn die Stoffmengen aller Komponenten bekannt sind. Die Umkehrfunktion existiert nicht.

Kennzahlen mithilfe genormter Rechenvorschriften

Ebenso wenig lässt sich aus den Kennzahlen der Gasbeschaffenheit die Zusammensetzung des Gemisches ermitteln. Wenn es gelingt, aus den Messsignalen die Stoffmengen aller Komponenten zu bestimmen, so lassen sich die Kennzahlen mithilfe von genormten Rechenvorschriften bestimmen. Die Studie der Union Instruments GmbH hat dieses Ziel verfolgt und erreicht, mit dem Ergebnis, dass sich zusätzlich zu den Gaskennzahlen auch die einzelnen Stoffmengen der Gemischkomponenten darstellen lassen.

Zunächst muss ein Anfangswert für die durch Methan verursachte Absorption bei einer Wellenlänge zwischen 7 und 8 μm ermittelt werden. Mit diesem Wert werden die Absorptionwerte bei den Filtern im Bereich 3,3 bis 3,5 μm modifiziert, damit der Einfluss der höheren Alkane separiert werden kann. Für die beiden Messkanäle in diesem Bereich werden Korrelationen ausgenutzt, um den Brennwert zu ermitteln. Diese Korrelationen wurden mit Gemischen mit dem Konzentrationsverhältnis 3 (Ethan) zu 1 (Propan) aufgestellt. Für solche Gemische sind die berechneten Brennwerte beider Kanäle gleich. Weichen die Werte voneinander ab, so ist dieser Unterschied ein Maß dafür, wie weit das Konzentrationsverhältnis vom Wert 3:1 abweicht. Aus den Korrelationen der Kalibrierung kann eine Funktion erstellt werden, die aus den beiden Rohwerten die zugehörigen Stoffmengen für Ethan und Propan berechnet. Mit diesen Stoffmengen wird der Fehler in der Methankonzentration kompensiert, der sich aus der Querempfindlichkeit zu den höheren Alkanen ergibt. Die Bestimmung der Stoffmenge von Kohlendioxid ist dank fehlender Querempfindlichkeit problemlos bei einer Wellenlänge von 4,2 bis 4,4 μm machbar.

An dieser Stelle sind alle IR-aktiven Komponenten ermittelt. Die beiden verbleibenden nicht IR-aktiven Stoffe Stickstoff und

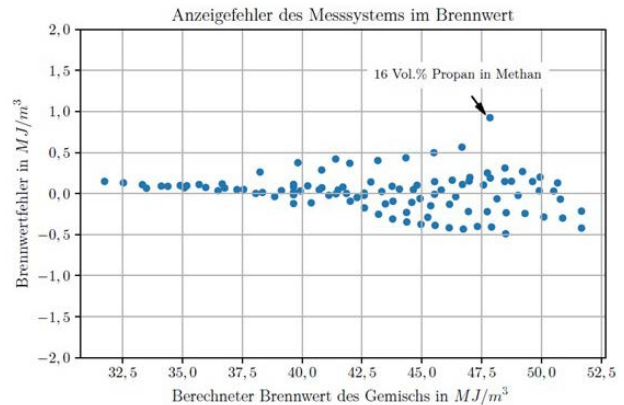


Bild 1: Anzeigefehler des Messsystems im Brennwert aufgetragen über dem berechneten Brennwert der binären, ternären und quaternären Prüfgemische aus Methan, Ethan, Propan, Stickstoff und Wasserstoff

Wasserstoff können mit Hilfe des WLD zugeordnet werden. Auch dafür wird eine Korrelation aus den Kalibrierdaten genutzt.

Bild 1 zeigt die Genauigkeit, mit der sich der Brennwert bestimmen lässt. Zur Berechnung der Genauigkeit ist die Berechnungsvorschrift nach DIN EN ISO 6976 [3] angewendet worden.

Im Bild ist erkenntlich, dass sich der Brennwert aus binären, ternären und quaternären Gemischen aus Methan, Ethan, Propan, sowie den infrarotinaktiven Molekülen Wasserstoff und Stickstoff innerhalb eines Fehlerbereichs von ca. ± 1 MJ/m³ bestimmen lässt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll das Messverfahren um das nächsthöhere Alkan Butan erweitert werden. Ein anschließender Schwerpunkt besteht in der Optimierung des Kalibriervorgangs, um so eine Messkampagne im Feld durchführen zu können.

Literatur

- [1] P. Nitschke-Kowsky et al., „Gasbeschaffenheit und ihre Schwankungen in E.ON-Verteilnetzen“, energie-wasser-praxis 2/2016, 12-22
- [2] P. Schley, „Verfahren und Vorrichtung zum Ermitteln der Gasbeschaffenheit eines Erdgases,“ europ. Pat. 1 193 488, 26. Sep. 2001.
- [3] DIN EN ISO 6976:2005-09, „Erdgas - Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung,“
- [4] Monitoringbericht 2022, ARBEITSGRUPPE ENERGIE-MONITORING, Bundesnetzagentur, https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Mediathek/Monitoringberichte/MonitoringberichtEnergie2022.pdf?__blob=publicationFile&v=3#page332, [16.12.2022]

Autoren

Dr. Wilfried Diekmann

Entwicklungsingenieur für Sensorik
Union Instruments GmbH
Lübeck
+49 721 680381 20
wilfried.diekmann@union-instruments.com

Leonard Voßgrag

Entwicklungsingenieur für Sensorik
Union Instruments GmbH
Lübeck
+49 721 680381 20