Energie mit Zukunft. Umwelt und Verantwortung.



ABSCHLUSSBERICHT

Messung des potentiellen Gehaltes an Kohlenwasserstoffen

Auftragnehmer (AN):	DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg Halsbrücker Straße 34 D-09599 Freiberg		
Projektleitung:	DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg Fachgebiet: Gaschemie/Gasaufbereitung Karl-Heine-Straße 109/111 D-04229 Leipzig		
Projektbearbeitung:	Udo Luber Tel.: Fax: E-Mail:	nau +49 341 24571-60 +49 341 24571-36 udo.lubenau@dbi-gruppe.de	

Freiberg, 14.12.2018

Unterschrift Udo Lubenau

Inhaltsverzeichnis

Ab	bbildungsverzeichnis	II
Та	abellenverzeichnis	
Fo	ormelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis	IV
1.	Einleitung	1
2.	Phasenverhalten von Erdgasen	2
3.	Bestimmung des potentiellen Kondensatgehaltes	6
4.	Experimenteller Aufbau	9
4. 5.	Experimenteller Aufbau	9 10
4. 5.	Experimenteller Aufbau Ergebnisse der Messungen 5.1 Messstelle 1	9 10 10
4. 5.	Experimenteller Aufbau Ergebnisse der Messungen 5.1 Messstelle 1 5.2 Messstelle 2	9 10 10 20
4. 5. 6.	Experimenteller Aufbau Ergebnisse der Messungen 5.1 Messstelle 1 5.2 Messstelle 2 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	9 10 20 24

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematisches Phasenverhalten von Erdgas [3]3
Abbildung 2:	Phaseneinhüllende und Kondensationskurven Erdgas [6]4
Abbildung 3:	Phaseneinhüllende am Beispiel von Nordeuropäischem Erdgas [7; 8]5
Abbildung 4:	Messprinzip des GACOM-Gerätes (Automatische Methode nach ISO 6570) [9]7
Abbildung 5:	Typischer Messgerade, die gemessene Kondensatmenge in mg steigt linear mit dem fließenden Gasvolumen7
Abbildung 6:	Außenansicht (oben) und Innenansicht (unten) des PHLC - Messanhängers9
Abbildung 7:	Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases11
Abbildung 8:	Berechneter Kondensatanfall nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) aus der Analyse12
Abbildung 9:	Berechneter Kondensatanfall nach Peng-Robinson (PR) aus der Analyse12
Abbildung 10:	Gemessener Kondensatanfall bei einem Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen13
Abbildung 11:	Gemessener Kohlenwasserstoffkondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum
Abbildung 12:	Chromatogramm des Kondensates gegen n-Alkan-Standard15
Abbildung 13	Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases
Abbildung 14	Gemessener Kondensatanfall bei Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen
Abbildung 15:	Gemessener Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum)
Abbildung 16	Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases
Abbildung 17:	Gemessener Kondensatanfall bei Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen
Abbildung 18:	Gemessener Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum
Abbildung 19:	Chromatogramm des Kondensates gegen n-Alkan-Standard23

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Typische Zusammensetzung in Mol% von ausgewählten Erdgasen2
Tabelle 2:	Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases vom 05.10.201810
Tabelle 3:	Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich- Kwong11
Tabelle 4:	Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases16
Tabelle 5:	Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich- Kwong17
Tabelle 6:	Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases20
Tabelle 7:	Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich- Kwong21

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normierung
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières
ISO	International Organization for Standardization
i.N.	im Normzustand $p_n = 1,01325$ bar, $T_n = 273,15$ K
KW	Kohlenwasserstoff
KWTP	Kohlenwasserstofftaupunkt
PHLC	Potenzieller Gehalt an flüssigen Kohlenwasserstoffen (Potential Hydrocarbon Liquid Content)
WDPT	Wasserdampftaupunkt

1. Einleitung

Die Kontrolle des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes (HCDT) spielte bisher im Transportnetz der Regionalversorger eher eine untergeordnete Rolle. Entsprechend G 260 darf dieser für einen Wert von -2°C im Druckbereich bis 70 bar nicht überschreiten [1]. Kritisch ist dieser Parameter insbesondere beim Einsatz von Gasturbinen.

In letzter Zeit jedoch wird vermehrt ein Anfall von Kondensat in Gasdruckregelmessanlagen (GDRMA) registriert. Dieser Anfall ist in Mitteldeutschland inzwischen verbreitet anzutreffen, ein Untergrundgasspeicher als Ursache kann ausgeschlossen werden. Es ist davon auszugehen, dass in vielen Fällen das Kondensat nur auf Grund der Temperaturbedingungen (ausreichende Gasbeheizung) nicht ausfällt.

Als Diskussionsgrundlage mit den Vorversorgern ist der Nachweis der Überschreitung des KW-Kondensationspunktes zu führen. Normativ unterlegt ist ausschließlich der Messung mit einem Kondensatmesssystem entsprechend DIN EN ISO 6570 "Erdgas - Bestimmung des potenziellen Gehaltes an flüssigem Kohlenwasserstoff - Gravimetrische Verfahren (ISO 6570:2001)" [2].

2. Phasenverhalten von Erdgasen

Erdgas besteht im Wesentlichen aus den Bestandteilen: Methan, Ethan, Propan, den Isomeren des Butans (n-Butan, Isobutan) und des Pentans (*n*-Pentan, Isopentan und Neopentan) sowie den nicht brennbaren Bestandteilen Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und in Spuren Helium. Neben diesen Komponenten lassen sich Spuren höherer Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kohlenstoffzahl von 20 (C_{20}) und höher nachweisen. Obwohl deren Konzentration relativ gering ist, der Anteil der C₆₊-Kohlenwasserstoffen liegt zwischen < 0,01 und 0,07 Mol.-%, sind diese dafür verantwortlich, dass es schon bei relativ moderaten Temperatur- und Druckbedingungen zur Bildung von Erdgaskondensat kommen kann [3; 4]. Das Problem ist technisch deshalb relevant, da während des Gastransports verschiedene Druckstufen bei verschiedenen Gastemperaturen durchlaufen werden. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von ausgewählten Erdgasen zusammengefasst.

Bezeichnung	Symbol	Russ Erdgas H	Nordsee- Erdgas H	Holland- Erdgas L	Deutschland Erdgas L
Methan	CH ₄	96,96	88,71	83,64	86,46
Stickstoff	N ₂	0,86	0,82	10,21	10,24
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	0,18	1,94	1,68	2,08
Ethan	C_2H_6	1,37	6,93	3,56	1,06
Propan	C ₃ H ₈	0,45	1,25	0,61	0,11
Butane	C_4H_{10}	0,15	0,28	0,19	0,03
Pentane	C_5H_{12}	0,02	0,05	0,04	0,01
Hexane + höhere KW	C ₆₊	0,01	0,02	0,07	0,01
Sauerstoff	O ₂	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

 Tabelle 1:
 Typische Zusammensetzung in Mol.-% von ausgewählten Erdgasen

Erdgas als ein Mehrkomponentensystem zeigt im Vergleich zu Reinstoffen ein wesentlich komplexeres Phasenverhalten. Im Gegensatz zu Reinstoffen oder einfachen binären Gemischen zeigt sich im Phasendiagramm ein Gebiet, in dem Gas- und Flüssigphase koexistieren. Dieser Bereich wird von der Kondensations- und Siedekurve eingeschlossen, welche sich am kritischen Punkt treffen. Abbildung 1 zeigt schematisch das Phasenverhalten von Erdgas.

Die dargestellte Kondensationskurve enthält zwei Extrema:

- den Crikondentherm und den
- Crikondenbar.

Der Crikondentherm oder auch kritische Kondensationstemperatur ist die höchste Temperatur, bei der es zur Kondensatbildung kommt. Dieser Punkt liegt bei spezifikationsgerecht aufbereiteten Erdgasen erfahrungsgemäß in einem Druckbereich zwischen 20 bar und 30 bar [3]. Der Crikondenbar ist entsprechend der höchste Druck, bei dem Kondensatbildung auftritt bzw. beide Phasen gleichzeitig vorliegen.



Abbildung 1: Schematisches Phasenverhalten von Erdgas [3]

Das von der Siedekurve und der Kondensationskurve eingeschlossenen Phasengebiet wird als retrograder Bereich bezeichnet. Unter retrogradem (rückschreitendem) Verhalten eines Gemisches versteht man die Eigenschaft, aus dem Bereich einer reinen Phase kommend bei isothermer Druckänderung bzw. bei isobarer Temperaturänderung eine Teilkondensation (oder Teilverdampfung) zu durchlaufen, um schließlich wieder die Ausgangsphase zu erreichen [5]. Der Ausgangspunkt kann dabei die flüssige oder gasförmige Phase sein. Der Prozess ist unabhängig von der Bewegungsrichtung durch das Phasendiagramm.

Der Kohlenwasserstoffkondensationspunkt ist nach ISO 14532 (HCDP – Hydrocarbon Dew Point) definiert als:

"Die Temperatur oberhalb derer keine Kondensation von Kohlenwasserstoffen bei einem festgelegten Druck auftritt."

Als gebräuchliche Definition wird auch angewendet:

"Der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt ist die Temperatur, bei der ein Kondensatfilm, bei einer konstanten Abkühlung und konstantem Druck, sichtbar wird."

Von besonderem Interesse ist der Phasenübergang aus dem Gebiet der Gasphase kommend in das Phasengebiet, in dem Gas und Flüssigkeit nebeneinander koexistieren.

Der Phasenübergang findet an der Kondensationskurve statt. Diese beschreibt die Änderung des KW-Kondensationspunktes in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die Lage der Kondensationskurve ist durch den Kohlenwasserstoff mit dem höchsten Siedepunkt bestimmt, der in Erdgasen meist nur in Spuren enthalten ist [3; 4].

Bei Unterschreitung des Kondensationspunktes wird Kondensat abgeschieden, eine Flüssigkeit fällt aus und lagert sich ab. Mit weiter fallender Gastemperatur nimmt die abgeschiedene Kondensatmenge zu. In Abbildung 2 sind berechnete Kondensatkurven exemplarisch dargestellt.



Abbildung 2: Phaseneinhüllende und Kondensationskurven Erdgas [6]

Der Bereich links der jeweiligen Linie gibt den Bereich an, bei dem Kondensat vorliegt. Der rechte Bereich gibt jenen mit der reinen Gasphase an. Die "Kurven gleicher Kondensatmenge" ergeben sich, wenn aus dem Ausgangsgas eine bestimmte Kondensatmenge auskondensiert. Wenn 13 mg/m³ Kondensat ausfallen, verschiebt sich der KW-Kondensationspunkt bei gleichem Druck (18 bar) von ca. T = -17 °C auf T = -20 °C, von der blauen auf die rote Kurve. Bei Ausfall von 25

mg/m³ Kondensat fällt der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt auf ca. T = -24 °C (bzw. umgedreht: Gastemperatur fällt auf -24°C, 25 mg Kondensat /m³ Erdgas fallen aus).

Bei der Messung des Kohlenwasserstoffgehaltes kann ein hoher Wassergehalt stören. Die Berechnung der Phaseneinhüllenden erfolgt im Regelfall ohne die Berücksichtigung des Wassergehaltes. Bei spezifikationsgerecht transportierten Erdgasen im Druckbereich zwischen >10 bar <70 bar liegt der Wassertaupunkt immer unter dem spezifizierten Kohlenwasserstoffkondensationspunkt von < -2 °C [1]. Abbildung 3 zeigt die Taupunktkurve im Vergleich mit der Phaseneinhüllenden.



Abbildung 3: Phaseneinhüllende am Beispiel von Nordeuropäischem Erdgas [7; 8]

Im Falle von nicht spezifikationsgerechtem Erdgas, z.B. direkt aus Förderbohrungen ohne Aufbereitung, kann der Kohlenwasserstofftaupunkt durchaus höher sein als der Wassertaupunkt.

Eine bewährte Praxis zur Kontrolle der Gasqualität an Übergabestationen ist, den Wassertaupunkt bei vollem Leitungsdruck zu messen, während der KW-Kondensationspunkt bei Mitteldruck ermittelt wird, gewöhnlich bei 27 barg. Bei diesem Druck tritt erfahrungsgemäß der Crikondentherm auf, bei dem der Kondensationspunkt des Kohlenwasserstoffgemischs am höchsten auf der rückschreitenden Phaseneinhüllenden ist und das Gasgemisch oberhalb dieser Temperatur nur gasförmig existieren kann.

Die Temperatur des eingesetzten Probenaufbereitungssystems sollte deshalb oberhalb des höchsten zu erwartenden Wassertaupunktes und Kohlenwasserstoffkondensationspunktes bei Prozessgasdruck und dem vorgegebenen Druck für die Ermittlung des KW-Kondensationspunktes gehalten werden. Kondensatmenge

3. Bestimmung des potentiellen Kondensatgehaltes

Der potentielle Gehalt an flüssigen Kohlenwasserstoffen (PHLC) ist definiert als die Menge kondensierbarer Flüssigkeiten bei einem bestimmten Druck p und einer bestimmten Temperatur T pro Volumeneinheit Erdgas.

Prinzipiell existieren drei Möglichkeiten, den KW-Kondensationspunkt zu ermitteln:

1.	Messung mit KW-Taupunktmessgeräten, z.B. Spiegelgeräten	nicht normiert
2.	Messung der Gaszusammensetzung einschließlich höherer KW bis C 22	nicht normiert
3.	Gravimetrische Bestimmung der	normiert nach

ISO 6570

Die Bestimmung des potentiellen Kondensatgehaltes in Erdgas wird durch die DIN EN ISO 6570 "Erdgas - Bestimmung des potenziellen Gehaltes an flüssigem Kohlenwasserstoff - Gravimetrische Verfahren (ISO 6570:2001)" geregelt. In dieser Norm werden zwei Verfahren zur Durchführung der Kondensatmessung spezifiziert: das manuelle Wägeverfahren und das indirekte automatische Verfahren.

Beide Verfahren basieren auf dem Abscheiden von Kondensat bei definierten Temperatur- und Druckbedingungen aus einem Gasstrom durch einen Zyklonabscheider und anschließender Detektion der Kondensatmenge bezogen auf den Volumenstrom. Beide Verfahren unterscheiden sich jedoch in der Art der Bestimmung der Masse des abgeschiedenen Kondensats.

Im Gegensatz zum manuellen Verfahren, bei dem die abgeschiedene Kondensatmasse gravimetrisch ermittelt wird, erfolgt beim indirekten automatischen Verfahren die Massenbestimmung durch einen Differenzdrucksensor. Die Messgröße in dieser Methode ist der Differenzdruck, welcher proportional zur Masse des abgeschiedenen Kondensates ist. Eine schematische Darstellung des Messprinzips des automatischen Gerätes, entwickelt von Gasunie Engineering & Technologie unter dem Namen Gasunie Automatie Condensate Meter (GACOM®), ist in Abbildung 4 dargestellt.

Hierbei wird bei festgelegten Druck- und Temperaturwerten der potentielle Kondensatgehalt quasikontinuierlich durch eine indirekt gravimetrische Messung ermittelt. Der Druck wird auf z.B. 25 bar reduziert und ein Volumenstrom von $1 - 2 \text{ m}^3$ /h gekühlt. Es werden mehrere Temperaturen im Bereich von z.B. -20°C bis +5°C jeweils 1 - 2 h (stabiler Messwert) abgefahren und das Kondensat kontinuierlich gewogen. Abbildung 5 zeigt exemplarisch einen typischen Messverlauf bei einer Temperatur und einem Druck.

Bei der Messung des potentiellen Kohlenwasserstoffanfalls ist die Kontrolle des Wassertaupunktes dringend erforderlich. Wenn der Wassertaupunkt im Bereich der Temperatur liegt, bei der der potentielle Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmt wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sowohl Wasser als auch Kohlenwasserstoff kondensieren.



Abbildung 4: Messprinzip des GACOM-Gerätes (Automatische Methode nach ISO 6570) [9]



Abbildung 5: Typischer Messgerade, die gemessene Kondensatmenge in mg steigt linear mit dem fließenden Gasvolumen

Die Messung bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck ergibt eine Kurve, aus der die Gastemperatur ohne Kondensatanfall abgeschätzt werden kann. Die Kurve ist in der Regel nicht linear. Üblicherweise wird eine Messung bei einer Temperatur durchgeführt, bei der kein Kondensat messbar ist (< 5 mg/m³).

Bevor mit einer Messung begonnen werden kann, muss das GACOM-Gerät zuerst kalibriert werden. Dazu werden kleine genau bestimmte Mengen einer Kalibrierungsflüssigkeit, meistens n-Dekan, in das Messrohr eingespeist und die Reaktion des Messwertgebers registriert. Während dieses Kalibrierungsvorganges ist das GACOM®-Gerät schon auf den gewünschten Druck und die gewünschte Temperatur voreingestellt.

Im Projekt wird mit diesem kontinuierlich arbeitenden Verfahren gemessen, so dass die Rückführbarkeit der Messwerte auf das entsprechende DIN-Verfahren gegeben ist.

4. Experimenteller Aufbau

Für die Messungen wurde der Kondensatmessanhänger (PHLC-Anhänger) zu den entsprechenden Messorten transportiert. Der Anschluss des PHLC-Anhängers an die Probenahmestelle wurde mit Hilfe einer beheizten Probenahmeleitung realisiert. Abbildung 6 zeigt sie Außenansicht des Anhängers und das eigentliche Messystem





Abbildung 6: Außenansicht (oben) und Innenansicht (unten) des PHLC - Messanhängers

5. Ergebnisse der Messungen

5.1 Messstelle 1

Für die Messungen wurde der Anhänger an die entsprechende Probenahmestelle im Mitteldeutschen Raum transportiert und am 4.10.2018 in Betrieb genommen. Am 05.10.2018 erfolgte die erste Probenahme. Die Gasanalyse umfasste die Bestimmung der Gaszusammensetzung bis C 22 zur Berechnung des Phasenverhaltens. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefasst.

Komponente	c in Mol-%	Komponente	c in Mol-%
Helium	0,004	Nonane	0,0004579
Wasserstoff	< 0,010*	Decane	0,0001263
Sauerstoff	< 0,050*	Undecane	0,0000470
Stickstoff	0,626	Dodecane	0,0000308
Kohlendioxid	0,232	Tridecane	0,0000138
Kohlenmonoxid	< 0,10*	Tetradecane	0,0000047
Methan	96,3	Pentadecane	0,0000010
Ethan	2,42	Hexadecane	< 0,000001*
Propan	0,257	Heptadecane	< 0,000001*
i-Butan	0,0540	Octadecane	< 0,000001*
n-Butan	0,0328	Nonadecane	< 0,000001*
neo-Pentan	0,00183	Eicosane	< 0,000001*
i-Pentan	0,00633	Heneicosane	< 0,000001*
n-Pentan	0,00541	Docosane	< 0,000001*
i-Hexane	0,00415	Benzen	0,000213
n-Hexan	0,00452	Toluen	0,000206
i-Heptane	0,00264	Ethylbenzen	< 0,00010*
n-Heptan	0,00122	m-/p-Xylen	< 0,00010*
i-Octane	0,00176	o-Xylen	< 0,00010*
n-Octan	0,00025		

Tabelle 2: Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases vom 05.10.2018

* Bestimmungsgrenze

Mit Hilfe der Simulationssoftware Proll wurden aus der experimentell bestimmten Gaszusammensetzung die Phasendiagramme nach den Zustandsgleichungen von Peng-Robinson (PR) und Soave-Redlich-Kwong (SRK) berechnet. Abbildung 7 zeigt die beiden berechneten Phasendiagramme auf Grundlage der Analyse vom 05.10.2018.



Abbildung 7: Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases

Die Unterschiede zwischen beiden Berechnungsmodellen von ca. 3 K sind typisch und resultieren unterschiedlichen thermodynamischen Beschreibung aus Ansätzen zur der Wechselwirkungsparameter in den beiden Zustandsgleichungen. Festlegungen oder Empfehlungen, welche der beiden Zustandsgleichungen bevorzugt anzuwenden ist, existieren nicht.

Die berechneten Cricondenthermen Punkte nach Peng-Robinson (PR) und Soave-Redlich-Kwong (SRK) sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong

	Cricondentherm [°C]	Druck [bar]
Peng-Robinson (PR)	-4,9	15,4
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	-1,3	16,5

Die berechneten Cricondenthermen Punkte liegen im Bereich der laut Technischer Regel – Arbeitsblatt DVGW G 260 zulässigen Grenze von -2°C. Die nach Peng-Robinson berechneten Werte sind ca. 3 K niedriger.

Neben den Phasendiagrammen wurden auch die Kondensatanfallkurven bei verschiedenem Drücken und Temperaturen berechnet, welche in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt sind.



Abbildung 8: Berechneter Kondensatanfall nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) aus der Analyse



Abbildung 9: Berechneter Kondensatanfall nach Peng-Robinson (PR) aus der Analyse

Aus den Kondensatanfallkurven wird ersichtlich, dass mit dem ersten Kondensatanfall bei Temperaturen von ca. -5 °C (PR) bzw. -2 °C (SRK) im Druckbereich von 13 bis 20 bar(a) zu rechnen ist. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Kondensatanfall zu, der betroffene Druckbereich wird größer.

Die Messungen nach DIN EN ISO 6570:2004, Verfahren B Indirektes automatisches Verfahren, wurden mit dem mobilen Kondensatmesssystem durchgeführt.

Der Kondensatanfall (PHLC) wurde bei 27 bar(a) bei verschiedenen Messtemperaturen bestimmt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 10 zusammengefasst.



Abbildung 10: Gemessener Kondensatanfall bei einem Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen

Jeder einzelne Punkt in Abbildung 10 stellt einen Messwert dar, von denen jeder wiederum mehrere Stunden Messzeit repräsentiert. Bei einer Kühlung des Erdgases auf beispielsweise -10°C fielen ca. 12 mg Kondensat je m³ i.N. Erdgas an.

Wird über diese Messpunkte eine Kurve gelegt, kann der Schnittpunkt dieser Kurve/Gerade mit der X-Achse als Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt angesehen werden. Dieser liegt somit entsprechend der normgerecht durchgeführten Messung um 0°C und damit oberhalb des spezifizierten Grenzwertes von -2°C.

Neben dieser Messung wurde ein Sensormessgerät, ein Kohlenwasserstoff-Taupunktspiegel vom Typ Hygrovision BL der Firma Vympel installiert und über den gesamten Messzeitraum betrieben. Die Messergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Zusätzlich ist der entsprechende Wassertaupunkt dargestellt. Die blaue Kurve zeigt den Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt mit tageszeitlich schwankendem Verlauf und Werte zwischen -5 °C und -10 °C. Dazu ist anzumerken, dass dieser Sensor ab einer Kondensatmenge von ca. 10 mg/m³ i.N. anspricht. Vor der Installation wurde im Labor das Messgerät entsprechend eingestellt und geprüft. Das korreliert sehr gut zu den Messergebnissen des Kondensatmesssystems (siehe Abbildung 10).



Abbildung 11: Gemessener Kohlenwasserstoffkondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum

Diese Ergebnisse zeigen damit deutlich die immer wieder auftretenden Unterschiede zwischen den Berechnungen aus der Gaszusammensetzung (Abbildung 7) und den Kondensat – Messwerten (Abbildung 10). Die Kondensatmessungen entsprechend DIN EN ISO 6570 werden als zutreffend eingestuft, da es sich hierbei um Messungen über lange Zeiträume mit konstantem Kondensatanfall handelt.

Eine weitere Ursache für die hier allerdings geringe Differenz zwischen den berechneten und experimentellen Anfallmengen ist die Tatsache, dass bei der Berechnung aus der Gaszusammensetzung nicht alle Komponenten berücksichtigt werden. Es werden nur die Gasbestandteile bis C22 und BTXE (Benzen, Toluen, Ethylbenzen, m-/p-Xylen, o-Xylen) analytisch erfasst.

Das bei der PHLC-Messung anfallende Kondensat wird üblicherweise bei Erreichen des maximalen Füllstandes des Messrohres automatisch in einen großen Sammelbehälter ausgeschleust. Zur analytischen Untersuchung muss das Kondensat manuell in ein geeignetes Probengefäß ausgeschleust werden. Das zur Ausschleusung anstehende Flüssigkeitsvolumen beträgt maximal 800 µl. Es stehen praktisch maximal 600 µl zur Untersuchung zur Verfügung. Jede Ausschleusung bedeutet eine Unterbrechung der Messung bis zu mehreren Stunden, da das Messsystem danach wieder einen stabilen Zustand erreichen muss. Aus diesem Grund wird das automatische Verfahren teilweise als quasikontinuierliches gravimetrisches Verfahren bezeichnet.

Im Rahmen der Messung der PHLC-Messung wurde aus dem Messsystem ein Kondensat gewonnen.

Die Zusammensetzung des Kondensates kann Auskunft über die Herkunft der Kohlenwasserstoffe geben. Mögliche Kohlenwasserstoff-Quellen sind:

- 1. Verdichter- oder Hydrauliköle (Kettenlänge ca. 30 Kohlenstoff-Atome)
- 2. Kraftstoffe (Diesel z.B. Kettenlänge ca. 14 Kohlenstoff-Atome)
- 3. Schmieröle (Kettenlänge ca. 26 Kohlenstoff-Atome)
- 4. Erdgaskondensat (Kettenlänge ca. 10-15 Kohlenstoff-Atome)

Erdgaskondensate können entstehen, wenn aufgrund von Temperatur- und/oder Druckschwankungen eine Flüssigkeit aus dem Erdgas ausfällt (Unterschreitung des Kohlenwasserstoffkondensationspunktes).

Abbildung 12 zeigt das Chromatogramm des gewonnenen Kondensates.



Abbildung 12: Chromatogramm des Kondensates gegen n-Alkan-Standard

Die Ergebnisse der Analyse des Kondensates lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Kondensatprobe besteht im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen zwischen C10 und C14. Das n-Decan stammt zum Teil aus der Kalibrierung des Kondensatmesssystems
- Es sind keine Auffälligkeiten, wie dominante oder singuläre Peaks festzustellen.

Am 15.11.2018 erfolgte nach einem technischen Ausfall die erneute Inbetriebnahme des Kondensatmessystems. Bereits bei den ersten Abscheidetemperaturen zeigten sich deutliche Unterschiede im gemessenen Kondensatanfall gegenüber den vorhergehenden Messungen. Es wurde darauf erneut eine Gasprobe am 16.11.2018 entnommen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefasst.

Komponente	c in Mol-%	Komponente	c in Mol-%
Helium	0,007	Nonane	0,0002773
Wasserstoff	< 0,010*	Decane	0,0001011
Sauerstoff	< 0,050*	Undecane	0,0000374
Stickstoff	1,0065	Dodecane	0,0000129
Kohlendioxid	0,895	Tridecane	0,0000019
Kohlenmonoxid	< 0,10*	Tetradecane	0,0000047
Methan	93,8	Pentadecane	< 0,000001*
Ethan	3,618	Hexadecane	< 0,000001*
Propan	0,378	Heptadecane	< 0,000001*
i-Butan	0,0592	Octadecane	< 0,000001*
n-Butan	0,0420	Nonadecane	< 0,000001*
neo-Pentan	0,00139	Eicosane	< 0,000001*
i-Pentan	0,00912	Heneicosane	< 0,000001*
n-Pentan	0,00633	Docosane	< 0,000001*
i-Hexane	0,00494	Benzen	0,00088
n-Hexan	0,00271	Toluen	0,00028
i-Heptane	0,00260	Ethylbenzen	0,00011
n-Heptan	0,00153	m-/p-Xylen	0,00013
i-Octane	0,00298	o-Xylen	< 0,00010*
n-Octan	0,00031		

Tabelle 4: Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases

* Bestimmungsgrenze

Im Vergleich zur Analyse vom 5.10.2018 zeigt die Analyse vom 16.11.2018 einen geringen Methangehalt. Weiterhin ist der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen (C9 bis C22), welche maßgeblich das Kondensationsverhalten beeinflussen, geringer. Es konnten nur höhere Kohlenwasserstoffe bis C15 nachgewiesen werden.

Aus der geänderten Gaszusammensetzung resultiert auch ein anderes Kondensationsverhalten und damit auch andere potentielle Kondensatanfälle. In Abbildung 13 sind die berechneten Phasendiagramme dargestellt.



Abbildung 13: Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases

Im Vergleich mit den berechneten Phasendiagrammen aus der Analyse vom 5.10.2018 (siehe Abbildung 7) zeigt sich eine deutliche Verschiebung zu negativen Temperaturen. Dies bedeutet eine deutliche Unterschreitung und damit Einhaltung des in der G 260 definierten Kohlenwasserstoffkondensationspunktes. In Tabelle 5 sind die nach Peng-Robinson (PR) und Soave-Redlich-Kwong (SRK) berechneten Cricondenthermen Punkte zusammengefasst.

Tabelle 5:	Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong
------------	--

	Cricondentherm [°C]	Druck [bar]
Peng-Robinson (PR)	-16,67	18,5
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	-13,65	19,5

Die aus der Gasanalyse berechneten Ergebnisse werden durch die Kondensatmessungen gestützt. Abbildung 14 zeigt die experimentellen Kondensatanfallmengen bei verschiedenen Abscheidetemperaturen.



Abbildung 14: Gemessener Kondensatanfall bei Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen

Im Vergleich zu den vorhergehenden Messungen zeigen sich deutlich geringere Kondensatanfälle, was auf eine Änderung der Gaszusammensetzung zurückzuführen ist.



Abbildung 15: Gemessener Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum)

Der Abfall des KW-Kondensationspunktes ist am kontinuierlich messenden Taupunktspiegel zu verfolgen (Abbildung 15). Bis zum 18.11 fällt der Wert (blaue kurve) bis zur erneuten Stabilisierung.

Das Sensormessgerät der Firma Vympel zeigt formal eine etwas zu hohen Gehalt an. Es reagiert auf ca. 10 mg/m³ Kondenstat, dieser tritt entsprechend den Ergebnissen des Kondensatmessssystems bei Temperaturen um -15°C auf. Aber das Sensorgerät bestätigt in jeden Fall den Trend:

- Die Gaszusammensetzung ändert sich Mitte November, der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen sinkt
- Damit fällt der Kohlenwasserstoffkondensationspunkt deutlich unter den Grenzwert von -2°C.

5.2 Messstelle 2

Für die weiteren Messungen wurde eine zweite Messtelle im Mitteldeutschen Raum gewählt, die über eine andere Hochdruckpipeline versorgt wird. Die Messungen begannen Anfang Dezember. Analog zu den Untersuchungen an der Messstelle 1 wurde auch an Messstelle 2 eine Gasprobe genommen. In Tabelle 4Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefasst.

Komponente	c in Mol-%	Komponente	c in Mol-%
Helium	0,003	Nonane	0,0003514
Wasserstoff	< 0,010*	Decane	0,0001028
Sauerstoff	< 0,050*	Undecane	0,0000390
Stickstoff	0,669	Dodecane	0,0000144
Kohlendioxid	0,500	Tridecane	0,0000036
Kohlenmonoxid	< 0,10*	Tetradecane	< 0,000001*
Methan	95,5	Pentadecane	< 0,000001*
Ethan	2,82	Hexadecane	< 0,000001*
Propan	0,303	Heptadecane	< 0,000001*
i-Butan	0,0540	Octadecane	< 0,000001*
n-Butan	0,0359	Nonadecane	< 0,000001*
neo-Pentan	0,00153	Eicosane	< 0,000001*
i-Pentan	0,00739	Heneicosane	< 0,000001*
n-Pentan	0,00515	Docosane	< 0,000001*
i-Hexane	0,00406	Benzen	0,00030
n-Hexan	0,00192	Toluen	0,00016
i-Heptane	0,00176	Ethylbenzen	< 0,00010*
n-Heptan	0,00110	m-/p-Xylen	< 0,00010*
i-Octane	0,00196	o-Xylen	< 0,00010*
n-Octan	0,00163		

Tabelle 6: Gaszusammensetzung des untersuchten Erdgases

* Bestimmungsgrenze

Abbildung 16 zeigt die berechneten Phasendiagramme nach den Zustandsgleichungen von Peng-Robinson (PR) und Soave-Redlich-Kwong (SRK).



Abbildung 16: Berechnete Phasendiagramme des untersuchten Erdgases

Es ist ein geringer Anteil höherer Kohlenwasserstoffe und damit verbunden ein Abfall des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes zu erkennen. Das berechnete und gemessene Phasenverhalten korreliert mit den Ergebnissen von Ende November an Messstelle 1. In Tabelle 7 sind die nach Peng-Robinson (PR) und Soave-Redlich-Kwong (SRK) berechneten Cricondenthermen Punkte zusammengefasst.

Tabelle 7:	Berechnete Cricondentherme Punkte nach Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong
------------	--

	Cricondentherm [°C]	Druck [bar]
Peng-Robinson (PR)	-17,4	17,3
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	-14.32	18.3



Abbildung 17: Gemessener Kondensatanfall bei Messdruck von 27 bar(a) und verschiedenen Messtemperaturen

Eine Gerade durch die Messpunkte der Abbildung 17 weist auf eine Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt um -10 °C hin. Der Grenzwert wird damit deutlich unterschritten. Die Messungen mit dem Taupunktspiegel bestätigen dies (Abbildung 18).



Abbildung 18: Gemessener Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt (HCDT) bei 27 bar(a) und Wassertaupunkt (WDPT) bei 44 bar(a) (über den Messzeitraum

Der Abfall der Anzeigewerte am 06.12.2018 ist Folge einer Probenahme mit Druckschwankungen am Messhänger.



Auch im Rahmen dieser Messungen wurde aus dem Messsystem ein Kondensat gewonnen. Abbildung 19 zeigt das Chromatogramm des gewonnenen Kondensates.

Abbildung 19: Chromatogramm des Kondensates gegen n-Alkan-Standard

Analog zu dem Chromatogramm des an Messstelle 1 gewonnen Kondensates zeigt auch dieses Chromatogramm keine Auffälligkeiten. Das Kondensat entspricht dem eines typischen Erdgases.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Messungen, Analysen und Berechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Im DVGW Arbeitsblatt G 260 wird derzeit der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt auf T ≤ -2 °C im Druckbereich von p = 1-70 bar definiert.
- An Messstelle 1 könnten im Zeitraum Oktober/Anfang November jedoch bei einer Temperatur von < 0 °C bereits Kondensate abgeschieden werden. Damit bewegt sich das Gas im Grenzbereich zur Spezifikation der G 260.
- Zum Zeitpunkt der Messung würden bei auftretenden negativen Gastemperaturen z.B. auf Grund einer Entspannung Kondensate anfallen.
- Die Ergebnisse der Messung des Potenziellen Gehaltes an Kohlenwasserstoffen wurden durch die Berechnung des Phasenverhaltens aus der Gasprobe bestätigt.
- Die Kondensatprobe besteht im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen zwischen C10 und C14 und zeigen keine Auffälligkeiten. Diese Kohlenwasserstoffe sind originäre Erdgasbestandteile.
- Im Zeitraum Übergang zum Winter, verbunden mit steigenden Gasflüssen und leicht fallenden Gastemperaturen, fällt die Gefahr des Kondensatanfalls, der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt fällt unter -10°C.
- Es liegt insgesamt eine sehr gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der Kondensatmessung und der Berechnung des Phasenverhaltens aus der Gaszusammensetzung vor.

Es ist mit Kondensatanfall in Gasdruckregelanlagen und der mit der Druckreduzierung verbundenen Temperaturabsenkung zu rechnen. Dies scheint eher die Sommermonate zu betreffen.

Auf eine Kontrolle der Filter kann nicht verzichtet werden. Die Gasvorwärmung an diesen Anlagen ist unumgänglich. An Absperreinrichtungen, Filtern oder Dichtungen kann es mindestens zeitweise (Sommer/Herbst?) zu Kondensatfilmen kommen. Insbesondere bei Einsatz einer Gasturbine sind die vor der Turbine durchfahrenen Druck- und Temperaturbereiche des Erdgases zu betrachten, um Tröpfchenbildung und dadurch Schädigung der Rotorblätter auszuschließen.

Wir empfehlen das Gespräch mit dem jeweiligen Vorversorger zu suchen, um die Sensibilität bezüglich dieser Problematik zu erhöhen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Technische Regel Arbeitsblatt DVGW G 260 (A). Gasbeschaffenheit.
- [2] Norm DIN EN ISO 6570. Erdgas Bestimmung des potenziellen Gehaltes an flüssigem Kohlenwasserstoff - Gravimetrisches verfahren (ISO 6570:2001).
- [3] Wolf, M.; Anderbrügge, T. und Kaesler, H.: Bestimmung des potentiellen Kohlenwasserstoff-Kondensatgehalts in Erdgasen: Erfahrungsbericht, gwf Gas Erdgas 150 (2009) H. 4. S. 186– 193.
- [4] Wolf, M.; Reymann, G.; Anderbrügge, T. und Kaesler, H.: Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt-Messung: Was wird gemessen? Celle 2012.
- [5] Oellrich, L. R.; Engler, T.; Keasler, H. und Nixdorf, J.: Untersuchungen zumretrograden Kondensationsverhalten einiger europäischer Erdgase, gwf Gas Erdgas 137 (1996) H. 1.
 S. 1–6.
- [6] Lubenau, U.; Schreck, H. und Frieß, M.: Messung des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkts – Praxiserfahrungen und Laboruntersuchungen, gwf Gas Erdgas (2014)
 H. 5. S. 318–323.
- [7] Schultes, F. und Michell Instruments, Inc.: Feuchtemessung in Erdgas Physikalische Grundlagen Verfügbare Meßprinzipien Vorteile Laserfeuchtemessung 2016.
- [8] Herring, J.: Hydrocarbon Dew Point: Critical Considerations for Natural Gas Turbine Installations 2008.
- [9] Wesenbeeck, P. J. M. M. van und Pannemann, H. J.: Eine rückführbare Kalibrierungsmethode für Kohlenwasserstoffraupunktmessgeräte, gwf Gas Erdgas 147 (2006) H. 1. S. 27–34.