



# Kontrolmanual for GC'er på naturgasnettet

2. udgave  
Kontrolmanual  
2017

MANUAL

# Kontrolmanual for GC'er på naturgasnettet

Naturgasselskabernes kontrolmanual  
for GC'er på naturgasnettet

Titel : Kontrolmanual for GC'er på naturgasnettet

Rapport kategori : Kontrolmanual 2. udgave

Dato for udgivelse : 2017

Copyright : Dansk Gasteknisk Center a/s

Sagsnummer : 743-47; H:\743\47 Rev kontrolman GC\Kontrolmanual til GCer\_v2\_final.DOCX

Sagsnavn : Kontrolmanual for GC'er på naturgasnettet

## FORORD

Kontrolmanualen er udarbejdet 2010-2011 i FAU GM (Fagudvalget for Gasmåling under gasselskabernes samarbejde om drift og teknik) under projekt 734-69 med deltagelse af repræsentanter fra:

- HMN Naturgas I/S ved Karsten Houmøller
- DONG Energy ved Jan Sommerstær
- Energinet.dk ved Jesper Bruun.

Betina Jørgensen fra DGC har stået for udførelsen af kontrolmanualen.

Manualen vedligeholdes af Dansk Gasteknisk Center a/s under FAU GM.



Ikrafttræden af kontrolmanualen sker på baggrund af gasselskabernes godkendelse af kontrolmanualen på FAU GM møde 3/2011 den 9.juni 2011.

## Revision 2016-2017

Kontrolmanualen er revidereret i 2017 af FAU GM under projekt 743-47 med deltagelse af repræsentanter fra:

- HMN Gasnet ved Karsten Houmøller
- Energinet Teknik & Anlæg, ved Finn Iversen
- Nature Energy ved Bjarne Hjelm
- Energinet.dk ved Rune Hviid

EnergiForsk har ligeledes deltaget i projektet. Fra DGC har Betina Jørgensen deltaget.

SELSKAB	 DGD DANSK GAS DISTRIBUTION KRAFTVÆRKSVEJ 53 7000 FREDERICIA TLF.: 7923 3333	 HMN NATURGAS HMN NATURGAS I/S GLADSAXE RINGVEJ 11 2860 SØBORG OG VOGNMAGERVEJ 14 8800 VIBORG TLF: 8727 8727	 nature energy NATURE ENERGY DISTRIBUTION ØRBÆKVEJ 260 5220 ODENSE SØ TLF.: 6315 6415	 ENERGINET ENERGINET PEDERSTRUPSVEJ 76 2750 BALLERUP TLF.: 4487 3200

---

Ikrafttræden af den reviderede kontrolmanual sker på baggrund af gasselskabernes godkendelse af kontrolmanualen på FAU GM møde 1/2018 den 8. marts 2018.

Ændringer i version 2: Den tidligere version var mere en indkøbsspecifikation end kontrolmanual og med den opnåede erfaring i selskaberne er denne version tilpasset så den er anvendelig ved drift af GC'er. Ligeledes er der blevet tilføjet mere om måling på opgraderet biogas, herunder detektion af argon og ilt.

<b>Indholdsfortegnelse</b>	<b>Side</b>
Gyldighedsområde .....	4
Definitioner og forkortelser.....	4
1 Standarder .....	5
2 Generelle krav til gaskromatografen (GC'en) .....	6
2.1 Introduktion til gaskromatografi.....	6
2.2 Krav til hardware og omgivelser .....	10
2.2.1 Samplesystemet.....	10
2.2.2 Analysatoren.....	12
3 Kalibreringsgasser.....	14
3.1 Udskiftning af kalibreringsgas.....	15
4 Vurdering af kalibreringsinterval og databehandling .....	17
4.1 Vurdering af kalibreringsinterval.....	17
4.2 Databehandling .....	18
5 Datalagring samt datavalidering .....	19
5.1 Datalagring.....	19
5.2 Datavalidering.....	19
6 Kommunikation med andre systemer .....	20
7 Referencer .....	21

## **Bilag**

Bilag 1	Komponenter i naturgas
Bilag 2	Indflydelse af særlige parametre
Bilag 3	Definitioner fra standarderne
Bilag 4	Beregning af usikkerhed på brændværdi

## Gyldighedsområde

Denne kontrolmanual giver minimumskravene for gaskromatografer tilsluttet det danske naturgasnet, hvor de benyttes til at måle sammensætningen af tør naturgas og opgraderet biogas, herunder også bestemmelse af gassens fysiske egenskaber. Det gælder, at gaskromatografen skal kunne måle kontinuert og automatisk.

## Definitioner og forkortelser

**Apparatluft:** Den luft/gas som styrer de pneumatiske funktioner i en GC, samt evt. luft til FID flammen.

**FID:** Flammeioniserings Detektor.

**GC:** Gaskromatograf.

**H<sub>2</sub>S:** Svovlbrinte

**Inerte gasser:** Gasser, som ved de givne betingelser (temperatur og tryk) ikke reagerer med komponenterne i fx naturgas.

**Kalibreringsgas:** En kalibreringsgas er en gasblanding med en kendt/certificeret sammensætning.

**Kvalitativ:** Betegnelsen kvalitativ benyttes om en analyse, hvor de enkelte komponenter bestemmes (fx metan) uden at bestemme deres koncentration.

**Kvantitativ:** Betegnelsen kvantitativ benyttes om en analyse, hvor koncentrationen af de enkelte komponenter bestemmes. I gaskromatografi gøres det ved hjælp af kalibreringsgasser.

**Origo:** Nulpunktet i et koordinatsystem, dvs. der, hvor både x og y er lig 0.

**Repeterbarhed:** Hvor godt en gentagelse af en analyse stemmer overens med den oprindelige inden for en kort periode inden for samme kalibrering.

**Responsfaktor:** Værdi, som udtrykker sammenhængen mellem signal (areal) og koncentration for en given komponent.

**Reproducerbarhed:** Hvor godt en gentagelse af en analyse stemmer overens med den oprindelige over en længere periode.

**Retentionstid:** Den tid, det tager en specifik komponent at komme fra indløb i kolonnen til detektoren.

**TCD:** Termisk Konduktivitets Detektor (Thermal Conductivity).

## 1 Standarder

**DS/EN ISO 10715:** 2000, Naturgas. Vejledning i prøveudtagning

**NORSOK I-106:** 2014, Fiscal metering systems for hydrocarbon liquid and gas (benyttes som opslagsværk)

**DS/EN ISO 6974- 1-6:** 2001-2014, Naturgas - Bestemmelse af sammensætning med defineret usikkerhed ved gaskromatografi

- Del 1: Generel vejledning og beregning af sammensætning

- Del 2: Usikkerhedsberegninger

- Del 3: Bestemmelse af brint, helium, ilt, kvælstof, kuldioxyd og kulbrinter op til C8 under anvendelse af to pakkede søjler

- Del 4: Bestemmelse af kvælstof, kuldioxyd, C1 til C5 og C6+ kulbrinter til et laboratorium og on-line målesystem under anvendelse af to søjler

- Del 5: Bestemmelse af kvælstof, kuldioxyd og C1 til C5 og C6+ kulbrinter til laboratorium og on-line proces under anvendelse af tre søjler

- Del 6: Bestemmelse af brint, helium, ilt, kvælstof, kuldioxid og C1 til C8-kulbrinter ved hjælp af 3-kapillarsøjler

**DS/EN ISO 6976:** 2016, Naturgas - Beregning af brændværdier, densitet, relativ densitet og Wobbetal ud fra sammensætning

**DS/EN ISO 6975:** 2006, Naturgas - Udvidet analyse - Gaskromatografisk metode

**DS/EN ISO 6143:** 2006, Gasanalyse - Sammenligningsmetoder til bestemmelse og kontrol af kompositionen for blandingsgasser til kalibrering

**DS/EN ISO 10723:** 2013, Naturgas - Præstationsevaluering af analysesystemer



## 2 Generelle krav til gaskromatografen (GC'en)

I dette afsnit specificeres de generelle krav til selve GC'en. Der gives desuden en kort introduktion til gaskromatografi.

### 2.1 Introduktion til gaskromatografi

Med gaskromatografi er det muligt at bestemme sammensætningen af en given væske eller gasblanding, dette kan gøres både kvalitativt og kvantitativt. I denne kontrolmanual fokuseres der på kvantitativ bestemmelse på gasblandinger, fx naturgas.

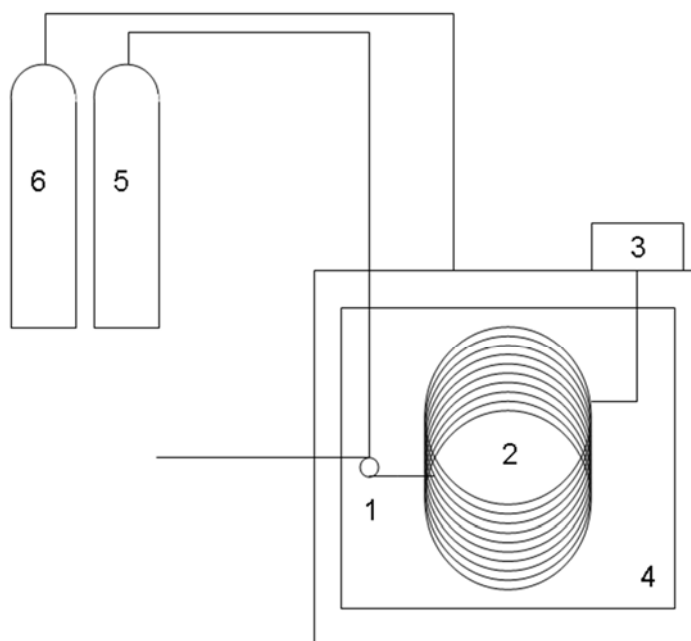
I Figur 2.1 ses en skematisk tegning af en GC, med hovedkomponenterne fremhævet. Selve gasblandingen tilledes sample loopet (1), som har en kendt volumen, således at det er en konstant mængde/volumen, der ledes ind i kolonnen (2). Kolonnen og sample loopet er placeret i en ovn (4), således at temperaturen kan kontrolleres. På kolonnen adskilles gassen til enkeltkomponenter, da hver kemisk forbindelse vil vekselvirke med forskellig kraft med kolonnen og derfor vil bevæge sig gennem kolonnen med forskellig hastighed.

Komponenterne ledes gennem kolonnen ved hjælp af en såkaldt bæregas (5). Bæregassen er som oftest nitrogen eller helium, da de er inerte gasser og derfor ikke reagerer med gassen, der analyseres på. På den anden side af kolonnen ledes enkeltkomponenterne til en detektor. Som en tommelfingerregel gælder det for de fleste kolonner, at komponenterne adskilles, således at de letteste kommer ud først<sup>1</sup>.

I systemer med pneumatiske ventilskift er der desuden til sluttet apparatluft (6), dette kan enten være trykluft eller en inert gas.

---

<sup>1</sup> For at mindske retentionstiden for fx hexan benyttes en såkaldt backflush-metode. Her vendes flowet i kolonnen, når de lettere komponenter er kommet ud, og hexanen skal derfor ikke hele vejen gennem kolonnen.

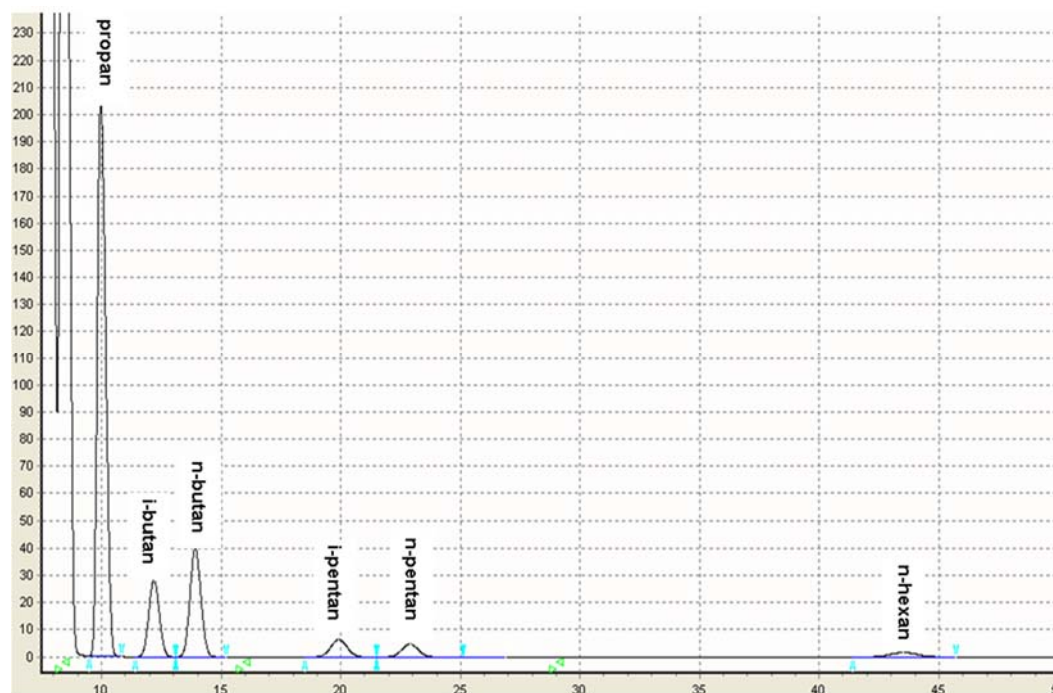


Figur 2.1 Skitse af gaskromatograf med TCD, 1: sample loop, 2: kolonne, 3: detektor, 4: ovn, 5: bæregas fx helium, 6: apparatluft

Der findes mange typer af detektorer, men de mest anvendte er termisk konduktivitetsdetektor (TCD) og flammeioniseringsdetektor (FID). En TCD måler varmeledningsevnen på den tilledte gas og sammenligner med varmeledningen på ren bæregas. Denne forskel plottes som funktion af tiden, hvorved man har et kromatogram, se Figur 2.2. for et eksempel på et kromatogram.

FID kan detektere brændbare komponenter, såsom kulbrinter. FID'en fungerer ved at brænde prøven af i en brintflamme, hvorved ledningsevnen over flammen ændrer sig, og denne ændring logges som funktion af tiden i et kromatogram. FID'en er modsat TCD'en destruktiv, men har en højere følsomhed, hvorved komponenter ved lavere koncentrationer kan detekteres. En fordel ved TCD'en er, at den kan detektere stort set alle komponenter. I

en GC med FID skal der, udover bæregas, være tilsluttet brint og luft.



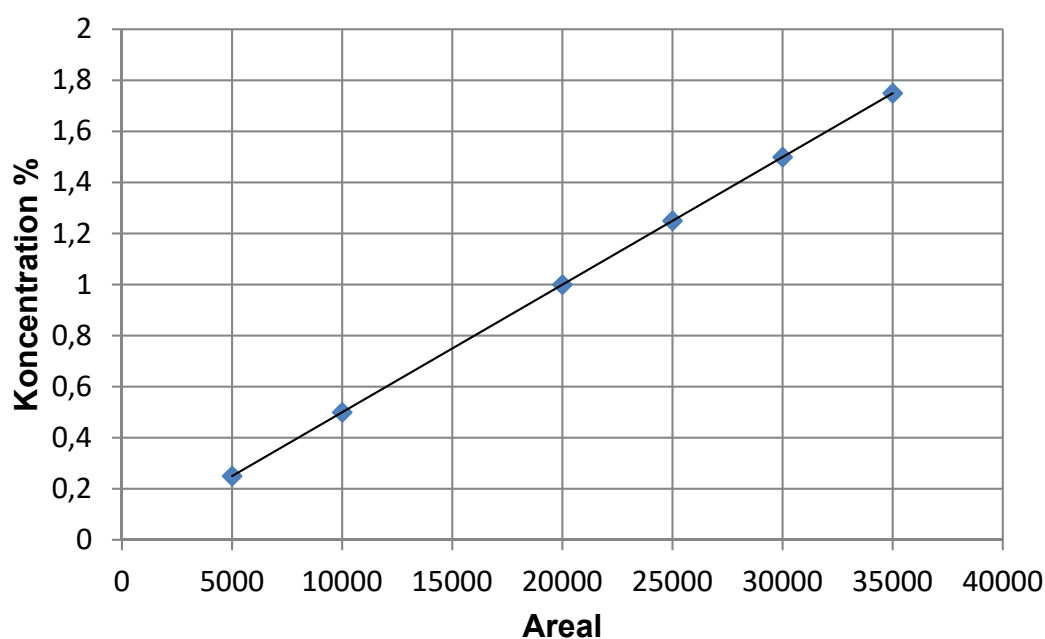
Figur 2.2 Eksempel på kromatogram (TCD), hvor hver komponent fremstår som en top (peak)

For at kunne bruge kromatogrammet til noget er det vigtigt at kende retentionstiden for de enkelte komponenter. Retentionstiden afhænger af flere parametre, blandt andet af kolonnevalg, tryk i kolonnen samt temperatur i oven.

Den simpleste måde at kromatografere er isotermt, dvs. med konstant temperatur, her udvælges temperaturen således at der er den bedst mulige adskillelse uden at toppene bliver for brede. Jo højere temperatur des hurtigere bevæger komponenterne sig gennem kolonnen. Er temperaturen for høj vil komponenterne ikke blive ordentligt adskilt, omvendt vil en for lav temperatur kunne betyde at ikke alle komponenter kommer af kolonnen. På mange GC'er er det muligt at lave temperaturgradient hvorved der er større mulighed for at få en optimal opsplitning af komponenterne uden at retentionstiden bliver for lang.

Trykket til kolonnen bestemmer flowet igennem kolonnen, dvs. at sættes trykket ned vil retentionstiderne blive længere og omvendt hvis trykket hæves.

For at bestemme sammensætningen rent kvantitativt er det nødvendigt at måle på en serie af blandinger med en kendt koncentration. Arealet under signalet for hver enkelt komponent er direkte proportional med koncentrationen. Plottes arealet som funktion af koncentrationen, vil der fremkomme en såkaldt kalibreringskurve. I de fleste tilfælde er denne lineær, og det er derfor simpelt at omsætte et givent areal til en given koncentration. Proportionalitetsfaktoren eller responsfaktoren afhænger af, hvilken kemisk forbindelse der måles på. Med en FID er responsfaktoren direkte proportional med antallet af den oxiderbare carbon i kulbrinter, dvs. en signaltop for metan vil være 4 gange mindre end en signaltop for butan, såfremt koncentrationen er den samme.



Figur 2.3 Eksempel på kalibreringskurve

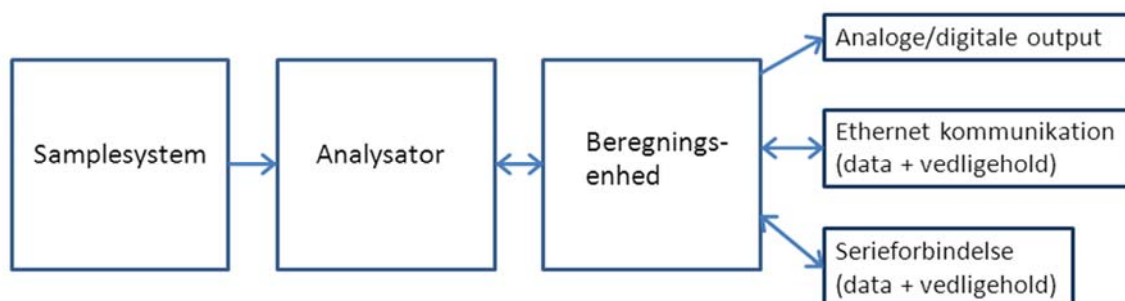
Principielt bør en kalibreringskurve altid passere gennem origo, og i alle proces-GC'er er det indlagt i softwaren, at kalibreringskurven kan udarbejdes ud fra én enkelt kendt gasblanding. For meget høje koncentrationer af en komponent, som fx metan i naturgas, vil det ikke altid være tilfældet, at kalibreringskurven skærer i origo, da kalibreringskurven muligvis ikke har

samme linearitet i hele koncentrationsspændet fra 0 til 100 %. Kalibreringskurven for høje koncentrationer kan altså afvige fra kalibreringskurven for lave koncentrationer, hvilket betyder, at det er væsentligt at kalibrere med koncentrationer, som ligger tæt ved det, man forventer at måle på.

Kalibreringskurver giver koncentration som en funktion af arealet under sigtaltoppen, hvorved der på baggrund af kurven kan bestemmes en koncentration for et vilkårligt areal. Når koncentrationen for alle komponenter er fundet, summeres de. Dette giver sjældent præcis 100 %, og der laves derfor en normalisering. Ved en normalisering justeres alle koncentrationer, således at summen bliver 100 %.

En mere dybdegående introduktion til gaskromatografisk analyse kan læses i bogen *Analyseteknik, Instrumentering og metoder* af Flemming Simonsen et al.

## 2.2 Krav til hardware og omgivelser



Figur 2.4 Eksempel på skematisk oversigt over gyldighedsområdet for denne kontrolmanual

### 2.2.1 Samplesystemet

Formålet med samplesystemet er at sikre en ren og repræsentativ prøve af gassen til GC'en.

Det anbefales, at samplesystemet følger ISO 10715.

Samplesystemet skal være opbygget på en måde, således at der undgås kondensation og urenheder i form af partikler eller dråber. Producenten skal oplyses om tilstedeværelse af glykol. I samplesystemet skal der etableres sikkerhedsventiler, der beskytter GC'en mod overtryk fra en defekt regulator. Tilsvarende skal sikres på gasflasker. Sikkerhedsventiler kan enten være af en afspærringstype eller afblæsning; i det sidste tilfælde bør disse være tilsluttet eget vent, så trykstød ikke beskadiger kromatografen på ventsiden. Sikkerhedsventiler skal monteres så der nemt kan udføres funktionstest. Kondensering kan undgås, ved at varme rørføring og trykregulatorer; det anbefales, at temperaturen for gassen i et hvert punkt i samplesystemet holdes over 0 °C. I forbindelse med strømsvigt vil GC'en modtage kold gas, da forvarmning typisk ikke er tilsluttet UPS-anlæg. Det kan derfor være hensigtsmæssigt at lade GC'en lukke ned ved strømsvigt. Det er vigtigt at anvendelsestemperaturen på kalibreringsgassens flaskecertifikat overholdes, dette betyder desuden at ved trykreduktioner over 2 bar er det nødvendigt at varme gassen enten før trykreduktion eller efter.

Før inlettet til GC'en placeres et eller flere filtre, som kan opfange smuds, såsom metalsplinter og dråber. Hermed beskyttes GC'en mod unødige ødelæggende komponenter i systemet. Valg af filter udføres på baggrund af gassammensætning, placering samt type af GC. Filteret skal skiftes efter behov.

Samplesystemet skal være udformet på en måde, således at transporttiden bliver så kort som muligt. Dette kan gøres ved, at rørlængden holdes så kort som muligt, og volumen holdes nede ved hjælp af rørdiameteren, der dog ikke bør være mindre end 3 mm. Trykreduktionen skal placeres så tæt som muligt på prøveudtagningen for at minimere normalvolumen af gassen i samplesystemet. For at sikre at GC'en måler på "frisk" gas kan der foretages en skyldning forud for analysen, fx ved at anvende "fast flushing" funktion eller lignende. Tiden beregnes tid ud fra længden/volumen af samplesystemet sammenholdt med flowraten.

Ved brug af GC'en skal gassen ledes ud i det fri. Udledningen gøres på en sådan måde, at trykket i røret ikke påvirkes af ydre parametre, såsom vind eller trykstød fra andre instrumenter/afblæsninger, hvis der benyttes fælles vent. Det skal desuden være konstrueret således, at der ikke ophobes væske i systemet.

### 2.2.2 Analysatoren

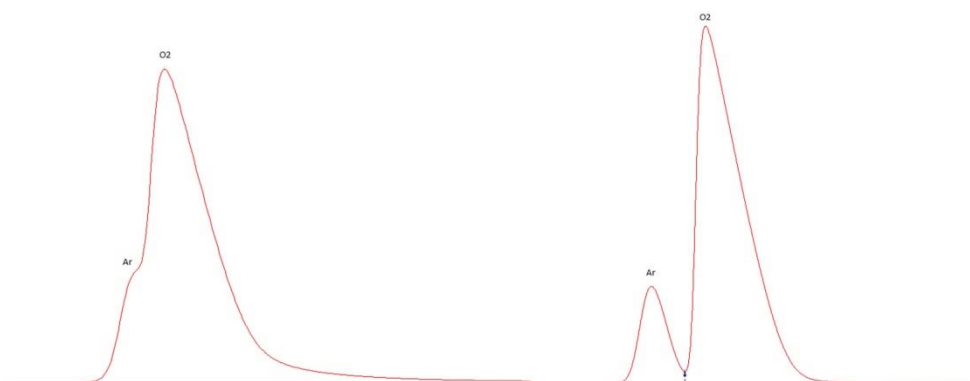
GC'en skal være designet således, at den kan køre optimalt ved den forventede rumtemperatur og ved en relativ luftfugtighed mellem 10 til 95 % (ikke-kondenserende). Det anbefales at rumtemperaturen holdes inden for et lille temperaturspand evt. ved naturlig ventilation. GC'en skal endvidere være CE-godkendt eller være certificeret i henhold til en tilsvarende ordning.

Én analyse bør ikke tage længere tid end 5 min, og GC'en skal kunne detektere de ti hovedkomponenter i dansk naturgas: metan, etan, propan, i-butan, n-butan, i-pentan, n-pentan, n-hexan, kuldioxid og nitrogen. Ved anvendelse kun til opgraderet biogas er det tilstrækkeligt, at GC'en kan detektere metan, kuldioxid og nitrogen. Hvis muligt vil det endvidere være relevant at detektere ilt og svovlbrinte samt evt. argon.

#### *Analyse af argon*

Ved analyse af opgraderet biogas kan det i nogle tilfælde blive nødvendigt at kvantificere argon. Argon vil i mange tilfælde have samme retentionstid som ilt og kun på nogle GC'er vil det være muligt at adskille de to komponenter. Nogle steder er iltindholdet i den opgraderede biogas tæt på grænserne i Gasreglementets C12, og her vil indholdet af argon kunne påvirke hvorvidt gassen tillades på naturgasnettet.

I figur 2.5 ses eksempler på hvorledes argon kan ses i et kromatogram.



*Figur 2.5 Eksempler på delvis og fuld adskillelse af ilt og argon*

Til en GC med TCD skal tilsluttes en bæregas samt evt. apparatluft (evt. samme gas som bæregas). Krav til renheden af bæregas og apparatluft specificeres af leverandør. Forbrug af bæregas kan variere med fabrikat og kan tages med i vurderingen.



### 3 Kalibreringsgasser

Kalibreringsgassens sammensætning vælges ud fra, hvilken sammensætning der forventes at være den oftest forekommende på målestedet.

Til måling på naturgas skal kalibreringsgassen bestå af de ti hovedkomponenter i dansk naturgas: metan, etan, propan, i-butan, n-butan, i-pentan, n-pentan, n-hexan, kuldioxid og nitrogen.

*Note:* Hvis der med sikkerhed måles på ”ren” opgraderet biogas, kan de højere kulbrinter udelukkes, og der kan benyttes en blanding af metan, kuldioxid og nitrogen som kalibreringsgas. Det kan desuden være en fordel at have lidt ilt og H<sub>2</sub>S/svovlbrinte i blandingen, såfremt GC’en bruges til at detektere ilt og svovlbrinte. Det skal dog bemærkes, at ilt vil kunne reducere stabiliteten af kalibreringsgassen.

Kalibreringsgassen indkøbes med en holdbarhed på minimum 2 år garanteret af leverandøren, for svovl og iltholdige gasser kan der accepteres holdbarhed på 12 måneder. Usikkerheden på brændværdien (MJ/Nm<sup>3</sup>) specificeres til maks. 0,15 % relativ. Kalibreringsgassen skal være certificeret. Det anbefales, at det af certifikatet fremgår, hvad usikkerheden på øvre og nedre brændværdi, wobbeindeks og relativ densitet er, samt at fasediagram (PT) for blandingen fremgår. Fasediagrammet kan benyttes til at sikre, at flasken transporteres/opbevares inden for den acceptable temperaturramme.

I bilag 4 er vist hvorledes usikkerheden på brændværdien kan beregnes på baggrund af sammensætning og usikkerhed på de enkelte komponenter.

Kalibreringsgassen skal have en stabilitetstemperatur der er lavere end omgivelsestemperaturen, dvs. at holdes flasken ved temperaturer over denne, garanterer leverandøren, at sammensætningen er ”korrekt”. For at sikre at sammensætningen ikke er ændret under transport, grundet lave temperaturer, bør flasken opbevares i 24 timer ved anvendelsestemperaturen før gasen anvendes. Alternativt kan flasken rulles for at sikre en hurtigere blandingslignevægt. Der skal ved modtagelse altid foretages en modtagekontrol,

sammenhold altid med certifikatværdier og ikke værdier på flasken. Flaske-nummer samt certifikat skal registreres i GC'en eller andet steds.

Kalibreringsgassen skal så vidt muligt opbevares ved konstant temperatur og kan med fordel opbevares i opvarmet rum og som minimum ved den af leverandøren opgivne stabilitetstemperatur. Ligeledes bør forbindelsen mellem flaske og GC holdes ved denne temperatur (inkl. reduktionsventil).

Alle kalibreringsgasser skal være udstyret med et certifikat fra leverandøren, hvoraf holdbarhed, koncentrationer med tilhørende usikkerheder samt evt. stabilitetstemperatur, hvis relevant, fremgår.

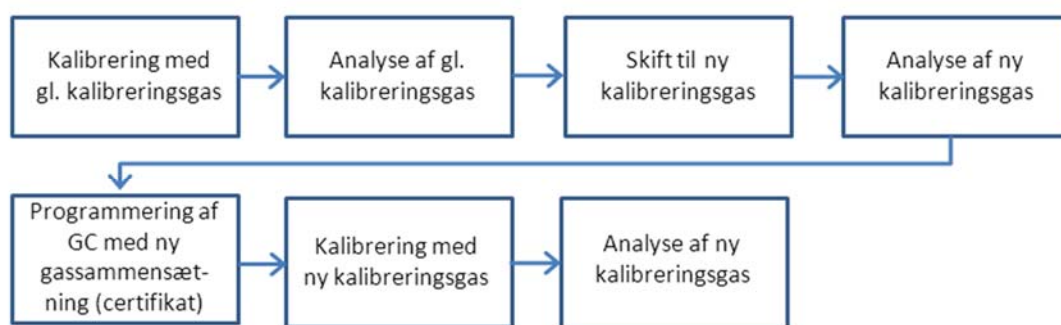
Vær opmærksom på forbruget af kalibreringsgas er fornuftigt, dette afhænger af flaskestørrelse samt eventuelle utætheder.

### **3.1 Udskiftning af kalibreringsgas**

Ved tilslutning af ny gasflaske gælder det altid, at reduktionsventil og rørtilslutning skal skylles med den nye gas, således at rester af den gamle samt eventuel luft elimineres før målinger.

Der skal altid foretages en modtagekontrol af den nye kalibreringsgas, hvor sammensætning valideres med sammensætningen oplyst på certifikatet.

I Figur 3.1 er det skematisk vist, hvilke trin det anbefales at gennemgå ved udskiftning af kalibreringsgas.



Figur 3.1 Skematisk rutediagram over udskiftning af kalibreringsgas

Ved analyse af hhv. gammel og ny kalibreringsgas anbefales det at der foretages ca. 4 analyser, som danner datagrundlag for valideringen af den nye kalibreringsgas. Der kan accepteres en usikkerhed på brændværdien ( $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ) på maksimalt 0,5 % relativ.

Det er vigtigt at kalibreringsgassen skiftes, inden holdbarheden udløber, samt før trykket er for lavt, til at en tilfredsstillende kalibrering kan udføres.

Repetbarhed for brændværdi skal opfylde betingelserne i DS/ISO 6976 og være mindre end 0.5 % relativ ( $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ).

Repetbarhed på koncentrationen af de enkelte komponenter skal overholde minimumskravene, som er defineret i DS/ISO 6975. Eksempelvis skal repetbarheden for en koncentration på 90,0 % (fx metan) være under 0,2 %, svarende til en spredning på maksimalt  $\pm 0,18$  %.

## 4 Vurdering af kalibreringsinterval og databehandling

### 4.1 Vurdering af kalibreringsinterval

Metoden på GC'en skal være i stand til at måle alle 10 komponenter angivet i Afsnit 3. Såfremt der kun måles på biogas, skal metoden være i stand til at måle på de 3 hovedkomponenter (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub>), evt. også ilt og H<sub>2</sub>S.

Driften mellem to kalibreringer (justeringer/ændring af responsfaktorer) må maksimalt betyde en ændring i brændværdien på  $\pm 0,1 \%$  (MJ/Nm<sup>3</sup>). Såfremt driften mellem kalibreringer er større end 0,1 %, skal kalibreringsintervallet sættes ned. Der kan ud over driften på brændværdien indlægges krav til driften på komponentniveau. I praksis tjekkes brændværdien ikke men acceptgrænserne på enkelt komponenterne.

Eksempler på acceptable afvigelser for hver enkelt komponent kan ses i nedenstående tabel.

*Tabel 4.1 Eksempel på tilladelige afvigelser for reponsfaktorer for de enkelte komponenter efter normalisering*

Komponent	Koncentration [mol %]	Tilladelig afvigelse på responsfaktor [%]	Koncentration [mol %]	Tilladelig afvigelse på responsfaktor [%]
Metan	90,00	0,15	97	0,15
Etan	6,00	0,5		
Propan	2,00	0,5		
n-butan	0,500	0,75		
i-butan	0,300	0,75		
n-pentan	0,100	1		
i-pentan	0,150	1		
n-hexan	0,050	1,5		
Nitrogen	0,300	0,75	0,4	1
CO <sub>2</sub>	0,600	0,75	2,5	1
ilt	0	-	0,1	5

Det anbefales, at GC'en kalibreres med justering 1 gang ugentligt, svarende til et kalibreringsinterval på en uge. Såfremt producenten anbefaler et længere kalibreringsinterval, kan dette vælges. Ved kalibreringen måles der minimum 3 gange på kalibreringsgassen. Dette er kun en retningslinje, da hvert fabrikat af GC vil have sin metode til at kalibrere med, og denne muligvis ikke er til at ændre.

Eksempel for kalibrering med justering af responsfaktorer:

- 2 analyser på kalibreringsgas (skylning)
- 2 analyser som benyttes til beregning af nye responsfaktorer
- 1 analyse til validering af kalibreringen

Ved almindelige målinger kan der i målemetoden stilles krav til den totale ikke-normaliserede koncentration, som bør ligge mellem 97 og 103 %. Såfremt dette ikke er tilfældet, kan der genereres en alarm. Der kan desuden, hvis dette ønskes, stilles krav til de enkelte komponenter.

## 4.2 Databehandling

GC'en skal beregne brændværdi m.m. efter DS/ISO 6976, brændværdien angives i MJ/Nm<sup>3</sup> og skal være baseret på en forbrændingstemperatur på 25 °C. Data opgives med 5 betydende cifre.

Data skal være tilgængelige i et standardfilformat, som kan benyttes af de fleste beregningsprogrammer, fx ascii eller csv.

Der bør i databehandlingen være indlagt acceptgrænser for repeterbarheden af målinger ved kalibrering.

For målinger på opgraderet bionaturgas er koncentrationen af enkeltkomponenter vigtig. Især iltkoncentrationen er væsentlig. I tilfælde hvor iltkoncentrationen nærmer sig grænseværdien er det væsentligt at den korrigeres eller måles korrekt i forhold til indholdet af argon.

## 5 Datalagring samt datavalidering

### 5.1 Datalagring

GC'en bør være udstyret med en intern hukommelse, der som minimum kan lagre data for 35 dage, således at der i tilfælde af strømafbrydelse, netværksproblemer m.m. kan genfindes kalibreringsdata samt de sidste analyser. Desuden bør alarmlog som minimum have en kapacitet på 100 alarmer.

Det anbefales, at følgende data gemmes internt:

- Analyseresultater
- Kalibreringsdata
- Alarmlog

### 5.2 Datavalidering

Valideringen af data foregår på timebasis, og der vurderes på baggrund af følgende værdier:

- Brændværdi med enheden MJ/Nm<sup>3</sup>
- Relativ densitet
- Alarmer såfremt måling ikke kasseres

Valideringen sker på baggrund af en kvalitativ vurdering af de indkomne timegennemsnit.

Mangler data for en time eller mere, genereres erstatningsværdier ud fra en af følgende muligheder:

- Et gennemsnit af værdien for timen før og efter
- Interpolation mellem måleværdier før og efter de manglende data
- Værdi fra et andet målepunkt

I tilfælde af at tidsserier ikke er komplette, skal der foretages en estimering af manglende timeværdier. Estimeringen sker overvejende på grundlag af historiske data, men er altid genstand for vurdering.

## **6 Kommunikation med andre systemer**

GC'en skal være konfigureret således, at der er mulighed for tilslutning af følgende:

- Flowcomputer
- PC til konfiguration, med adgang til alle data
- Overvågningssystem, med adgang til alarm + data

## 7 Referencer

Alle standarder der er nævnt i afsnit 1.

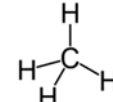
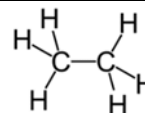
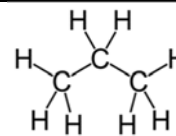
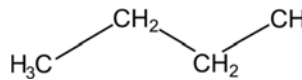
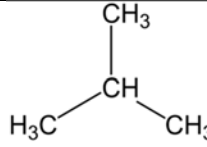
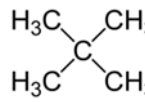
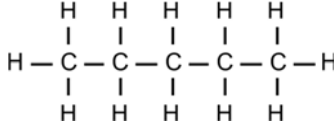
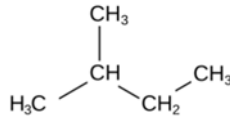
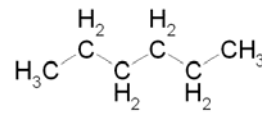
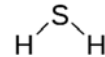
Flemming Jørgensen, Helle Jeppesen og Merete Norsker Bergsøe, **Analyse-  
teknik, Instrumentering og metoder**, 3. udgave, Nyt Teknisk Forlag 2010,  
København

Gasunie Technical Standard MSM-05-E, **Field gas chromatograph**, ver-  
sion 4, 2010



## Bilag 1

## Komponenter i naturgas

Navn	Formel	Struktur
metan	CH <sub>4</sub>	
etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
n-butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
i-butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
neopentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
n-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
i-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
n-hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	
kuldioxid	CO <sub>2</sub>	O=C=O
nitrogen/kvælstof	N <sub>2</sub>	N≡N
svovlbrinte	H <sub>2</sub> S	

## Bilag 2

## Indflydelse af særlige parametre

I dette bilag er det forsøgt at belyse, hvilken indflydelse behandlingen af kromatogrammerne har på de fysiske egenskaber, som fx brændværdien. Tre forskellige scenarier er benyttet. Scenarie 1, hvor neo-pentan medtages, og de højere kulbrinter (C6 til C10) rapporteres som C6+, svarende til summen af arealerne. I scenarie 2 medtages neo-pentan ikke i beregningerne, og i scenarie 3 adskilles C6+ til C6 og C7+.

I nedenstående tabel ses koncentrationer samt brændværdi m.m. for de tre nævnte scenarier. Beregningerne er baseret på 10 analyser på naturgas direkte fra nettet hos DGC.

	Naturgas fra net			
		Uden neo-pentan	Med C6 og C7 adskilt	
Metan (CH <sub>4</sub> )	89,902	89,904	89,903	mol-%
Etan	5,724	5,724	5,724	
Propan	2,19	2,19	2,19	
iso-Butan	0,3778	0,3778	0,3778	
n-Butan	0,5524	0,5524	0,5524	
neo-Pentan C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0022	-	0,0022	
iso-Pentan	0,1401	0,1401	0,1401	
n-Pentan	0,0886	0,0886	0,0886	
Hexan+	0,0584	0,0584	0,0492	
Kvælstof	0,3026	0,3026	0,3026	
Kuldioxid	0,662	0,662	0,662	
C7+	-	-	0,0078	
øvre brændværdi	43,678	43,678	43,679	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
nedre brændværdi	39,498	39,498	39,499	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Wobbeindeks	54,964	54,964	54,965	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
densitet	0,816	0,816	0,816	kg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
kompressibilitetsfaktor Z <sub>0</sub>	0,9968	0,9968	0,9968	-
molvægt	18,242	18,242	18,243	g/mol
CO <sub>2</sub> emissionsfaktor	56,75	56,75	56,76	kg/GJ

Som det ses af tabellen, har udeladelsen af neo-pentan ikke nogen væsentlig indflydelse på brændværdien, hvorfor det ikke er nødvendigt at måle neo-pentan. Dog er der krav til måling af neo-pentan, når koncentrationen er højere end 50 ppm (0,005 %). Dette forventes dog ikke at være relevant i Danmark.

Når C6+ splittes op i C6 og C7+, har det en lille effekt på brændværdien, der er i denne beregning ikke taget højde for, at responsfaktoren er forskellig for de enkelte C6-komponenter, og ligedan for C7+. Alle koncentrationer i tabellen er efter normalisering.

I det følgende er det søgt at belyse, hvorledes barometertrykket kan påvirke analyseresultatet og hermed vigtigheden af justering mod barometertryk i samplestørrelsen. I ovenstående tabel var det aktuelle barometertryk 1015 hPa; ændres dette til et tryk på 1000 hPa, fås følgende sammensætning efter normalisering:

	naturgas fra net	
Metan	89,96	mol-%
Etan	5,72	
Propan	2,16	
iso-Butan	0,372	
n-Butan	0,544	
neo-Pentan	0,0021	
iso-Pentan	0,138	
n-Pentan	0,087	
Hexan+	0,058	
Kvælstof	0,302	
Kuldioxid	0,662	
øvre brændværdi	43,64	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
nedre brændværdi	39,46	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
Wobbeindeks	54,94	MJ/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
densitet	0,816	kg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub>
kompressibilitetsfaktor Z0	0,9968	-
molvægt	18,224	g/mol
CO <sub>2</sub> emissionsfaktor	56,74	kg/GJ

Det ses, at barometertrykket i visse tilfælde har en væsentlig effekt på analyseresultatet. En korrektion for dette vil kunne implementeres i den efterfølgende databehandling, såfremt barometertrykket er kendt. I tilfælde, hvor barometertryk ved kalibrering og måling er det samme, mindskes effekten. Barometertrykket kan i nogle tilfælde svinge mellem 960 og 1030 hPa på blot en dag.

**Bilag 3****Definitioner fra standarderne**

**Repeatability:** The value below which the absolute difference between two single measurement results obtained using the same method, on identical measurement material, by the same operator, using the same apparatus, in the same laboratory, within a short interval of time, (repeatability conditions), may be expected to lie within a specified probability; in absence of other indication the probability is 95 %.

## Bilag 4

## Beregning af usikkerhed på brændværdi

Usikkerheden på brændværdien kan beregnes på baggrund af gassammensætningen samt usikkerhederne på de enkelte komponenter som specificeret i DS/EN ISO 6976.

*Eksempel på sammensætning med usikkerheder*

Komponent	Koncentration mol %	Usikkerhed absolut ( $U_{abs}$ )	Konstanter EN/ISO 6976 $H_{S(i)}$ [kJ/mol]
Metan	83.971	0.0300	890.58
Etan	7.532	0.0190	1560.69
Propan	7.006	0.0220	2219.17
iso-Butan	0.2002	0.0070	2868.20
n-Butan	0.2991	0.0010	2877.40
iso-Pentan	0.1457	0.0009	3528.83
n-Pentan	0.0999	0.0008	3535.77
n-Hexan	0.0504	0.0007	4194.95
Kvælstof	0.093	0.0030	0.00
Kuldioxid	0.598	0.0020	0.00

Først beregnes bidraget til den øvre brændværdi for hvert enkelt komponent på baggrund af de oplyste molære brændværdier og koncentrationer.

$$H_s = \sum X_i \times H_{S(i)}$$

Hvor  $X_i$  er molbrøken for komponent  $i$  og  $H_{S(i)}$  er den molære brændværdi for  $i$ , som angivet i tabellen.

Usikkerheden på for hvert enkelt komponent beregnes på baggrund af de oplyste usikkerheder samt bidraget til brændværdien.

$$U_{H_{S(i)}} = \left( (H_{S(i)} - H_s) \times \frac{U_{abs(i)}}{100} \right)^2$$

Hvor  $U_{abs(i)}$  er den oplyste usikkerhed på den enkelte komponent.

Den samlede usikkerhed på brændværdien beregnes så som følger.

$$U_{H_s} = \sqrt{\left(\sum U_{H_s(i)}^2 + 0,1^2\right)}$$

Hvor de 0,1 er metodeusikkerheden som opgivet i DS/EN ISO 6976 afsnit 1.