

ABSCHLUSSBERICHT

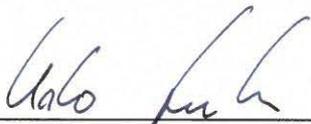
Auswirkungen der veränderten Gasbeschaffungsanforderungen auf Gasversorger

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 Lubenau
Tel.: +49 341 24571-60
Fax: +49 341 24571-36
E-Mail: Udo.Lubenau@dbi-gruppe.de

Leipzig, 20.12.2016



Unterschrift Udo Lubenau

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Einleitung	1
2. Nationale und internationale Regelwerke	2
2.1 Auflistung der Regelwerke.....	2
2.2 Rechtlicher Status	3
2.2.1 Aktueller Stand.....	3
2.2.2 Weitere Entwicklungen	4
3. Relevante Parameter	5
3.1 Brenntechnische Kenndaten.....	5
3.1.1 Standardreferenzbedingungen	5
3.1.2 Brenntechnische Kenndaten	5
3.2 Sauerstoff.....	6
3.3 Schwefelverbindungen	8
3.3.1 Gesamtschwefel.....	8
3.3.2 Schwefel-Einzelverbindungen	10
3.4 Wasserdampftaupunkt bzw. Wassergehalt.....	12
3.5 Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt.....	15
3.6 Kohlenstoffdioxid CO ₂	17
3.7 Wasserstoff H ₂	18
3.8 Silizium (gesamt).....	19
3.9 Ammoniak	20
3.10 Staubbedingte Verunreinigungen	21
3.11 Sonstige Komponenten	21
4. Auswirkungen auf Gasaufbereitungsanlagen	22
5. Anforderungen der Motoren- (BHKW)-Hersteller	24
6. Zusammenfassung	25
7. Literaturverzeichnis und zitierte Normen	26
Anlagenverzeichnis	27

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gegenüberstellung Wassergehalte nach G 260 und EN 16726.....	14
Abbildung 2: Beispiel eines Phasendiagramms [5].....	16

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Regelwerke mit Bezug zur Gasbeschaffenheit	2
Tabelle 2: Veränderung der Bezugstemperaturen für Volumen- und Brennwertberechnung	5
Tabelle 3: Maximalwerte für Sauerstoff der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)	6
Tabelle 4: Anmerkungen zu Sauerstoff	7
Tabelle 5: Schwefelverbindungen und deren Schwefelanteil.....	8
Tabelle 6: Maximalwerte für Gesamtschwefel der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)	9
Tabelle 7: Anmerkungen zu Gesamtschwefel	10
Tabelle 8: Maximalwerte für Schwefelverbindungen der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)	11
Tabelle 9: Anmerkungen zu Schwefelverbindungen.....	12
Tabelle 10: Gegenüberstellung der zulässigen Wassergehalte entsprechend G 260 und EN 16726.....	13
Tabelle 11: Maximalwerte für CO ₂ der G 260, G 262, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)	17
Tabelle 12: Maximalwerte für H ₂ der G 260, G 262, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)	18
Tabelle 13: Maximalwerte für Silizium der relevanten Normenwerke.....	19
Tabelle 14: Maximalwerte für Ammoniak der relevanten Normenwerke	20

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

BGEA	Biogaseinspeiseanlage
COS	Kohlenoxidschwefel
DMS	Dimethylsulfid
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
EASEE	European Association for the Streamlining of Energy Exchange - gas
GC	Gaschromatograph
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
KW	Kohlenwasserstoff
KWST	Kohlenwasserstofftaupunkt
LNG	Liquified Natural Gas
MOP	maximal zulässiger Betriebsdruck (Maximum Operating Pressure)
NTP	Normbedingungen Temperatur und Druck
PGC	Prozessgaschromatograph
UGS	Untergrundgasspeicher
mg/m ³	alle Konzentrationsangaben dieser Art beziehen sich auf Normbedingungen

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde durch den DVGW die Arbeitsblätter G 260 (Gasbeschaffenheit) und G 262 (Biogaseinspeisung) überarbeitet. Anforderungen wurden verändert bzw. neu aufgenommen wie der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt. Mit neuen europäischen Regelungen (EN 16726 – Beschaffenheit von Gas, DIN EN 16723 Teil 1 (Einspeisung) und Teil 2 (Kraftstoffe) verändern sich einige dieser Parameter wieder. Außerdem werden neue Parameter bzw. Grenzwerte definiert. Es sind Widersprüche innerhalb der verschiedenen Regelwerke erkennbar, die einer Klarstellung für den Gasversorger bedürfen.

Im nachfolgenden Bericht werden deshalb folgende Aspekte bearbeitet:

1. Zusammenstellung der jetzt geltenden Parameter und Grenzwerte, Begründung der Einführung und Lage der neuen Grenzwerte, Geltungsbereiche
2. Notwendigkeit und Möglichkeiten der Überwachung dieser Parameter
3. Erfassung vorliegender regionaler Erfahrungen zu den neuen Grenzwerten
4. Auswirkungen auf Mess- und Überwachungsgeräte sowie Steuerprozesse der Gasversorger (z.B. Abschaltung Biogaseinspeisung)
5. Beschreibung potenzielle Auswirkungen auf Anlagen (Korrosion, Kupferpartikelbildung...)
6. Gegenüberstellung der Grenzwerte und Messmöglichkeiten mit Anforderungen z.B. von BHKW-Herstellern
7. Beschreibung existierender Regelungslücken und Handhabungsvorschläge (z.B. bei Rückspeisung und Deodorierung)

Die Betrachtungen beschäftigen sich ausschließlich mit in den Normenwerken benannten Gasbeschaffenheitsparametern. Darüber hinaus gehende Parameter, die gelegentlich messtechnisch kontrolliert werden und für die keine Grenzwerte existieren, sind nicht Gegenstand des Berichtes.

2. Nationale und internationale Regelwerke

2.1 Auflistung der Regelwerke

In der nachfolgenden Tabelle sind die Regelwerke aufgelistet, die Angaben und Forderungen hinsichtlich einzelner Parameter oder Stoffgruppen mit Relevanz für das Gasfach enthalten. Die Auflistung gibt noch keine Aussage hinsichtlich des Geltungsbereiches.

Tabelle 1: Regelwerke mit Bezug zur Gasbeschaffenheit

Regelwerk – Kurzname	Name	Bemerkungen
DVGW G 260 (A)	Gasbeschaffenheit	
DVGW G 262 (A)	Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung	
DVGW G 264 (A)	Erdgas und Biomethan als Kraftstoffe – Probenahme und Analyse	Erläuterung Probenahme und Bezug auf Komponenten aus DIN 51624
DVGW G 267 (M)	Sauerstoffgehalt in Hochdrucknetzen	Beschreibung der Auswirkungen sowie Anforderungen und Umsetzung
DVGW G 269 (M)	Messung der Beschaffenheit regenerativ erzeugter Gase	Empfehlung für Bestimmungsverfahren und Messrhythmus für Gasbestandteile
DVGW G 280	Gasodorierung	
DIN 51624 2008-02	Kraftstoffe für Erdgasfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren	
DIN EN ISO 10715 2000-09	Erdgas - Probenahmerichtlinien	
DIN EN 16726 2016-04	Gasinfrastruktur - Beschaffenheit von Gas - Gruppe H; Deutsche Fassung EN 16726:2015	beinhaltet nur Erdgas H
DIN EN 16723-1 2017-01	Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz - Teil 1: Festlegungen für Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz; Deutsche Fassung EN 16723-1:2016	
DIN EN 16723-2 2014-06	Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen	

	und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz - Teil 2: Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge; Deutsche Fassung prEN 16723-2:2014	
EASEE-Gas	Common Business Practice	Grenzüberschreitender Verkehr von H-Gas

In der Auflistung sind auch Richtlinien hinsichtlich der Probenahme enthalten, da diese Normen Hinweise auf spezifische Messparameter enthalten.

2.2 Rechtlicher Status

2.2.1 Aktueller Stand

Im Rahmen des Normungsmandates der EU Kommission an CEN (M/400) zur europäischen Harmonisierung der Gasbeschaffheit der Gruppe H ist die von CEN/TC 234 „Gasinfrastruktur“ erarbeitete Norm **EN 16726** „Gasinfrastruktur – Gasbeschaffheit – Gruppe H“ veröffentlicht worden. Diese Europäische Norm legt Eigenschaften und Anforderungen an Gase in Netzwerken für den Transport und Verteilung von Gas der Gruppe H fest, beabsichtigt zur Anwendung an Grenzübergangspunkten und in der gesamten Infrastruktur, die mit Erdgas H betrieben werden. Allerdings konnte zum Thema Wobbe-Index im erarbeitenden Gremium keine Einigung erzielt werden, so dass die Norm, einem Vorschlag der EU-Kommission folgend, in ihrer Erstausgabe ohne brenntechnische Kenndaten (außer der Methanzahl) veröffentlicht wurde.

Auf dem 29. Madrid-Forum wurde im Oktober 2016 festgelegt, keine Rechtsverbindlichkeit im europäischen Rahmen hinsichtlich der DIN EN 16726 zu diesem Zeitpunkt bei diesem Entwicklungsstand herbeizuführen, d.h. es erfolgt **keine Verrechtlichung** dieser Vorschrift (.europa.eu, 2016). Es wurde empfohlen, den Prozess der Harmonisierung der Gasqualitäten in Europa fortzuführen einschließlich der Festlegung eines Wobbe- Index. Es wird ein Prozess von mehreren Jahren gesehen, so dass auch in den nächsten Jahren mit keiner Verrechtlichung dieser DIN 16726 zu rechnen ist. Damit **gilt** innerhalb Deutschlands hinsichtlich der Gasqualität weiterhin die aktuelle Ausgabe des **DVGW-Arbeitsblattes G 260** und für Erdgas als Kraftstoff die DIN 51624.

Das Madrid-Forum wurde geschaffen, um Fragen in Bezug auf die Schaffung des Erdgasbinnenmarktes zu erörtern. Derzeit beschäftigt sich das Forum mit dem grenzüberschreitenden Erdgashandel und insbesondere mit der Tarifierung des grenzüberschreitenden Gasaustauschs, der Zuweisung und der Bewirtschaftung knapper Verbindungskapazitäten und anderen technischen und kommerziellen Schranken für die Schaffung eines vollständig funktionierenden Erdgasbinnenmarktes. Zu den Teilnehmern zählen nationale Regulierungsbehörden und nationale Regierungen aus der EU, die Europäische Kommission, Übertragungsnetzbetreiber, Gasversorger und –händler, Verbraucher, Netznutzer und Gasbörsen. Das Forum kommt einmal oder zweimal im Jahr in Madrid zusammen und wird in Zusammenarbeit mit der Fundación de Estudios de Regulación ausgetragen [8].

Spezifische Anforderungen an Biomethan sind in der DIN EN 16726 nicht enthalten, da sie in **DIN EN 16723-1** aufgenommen wurden. Diese Norm dient der Festlegung von Anforderungen an und Prüfverfahren für Biomethan, die es am Eingabepunkt erfüllen muss, damit es in bestehende

Erdgasnetze eingespeist werden kann. Aktuell ist diese DIN ebenfalls **nicht verrechtlicht**, so dass die Anforderungen der G 262 weiter gelten. Die DIN 16723-1 enthält mehrere Verweise hinsichtlich von Grenzwerten auf die (jetzt nicht verrechtlichte) DIN EN 16726. Die Klärung dieses Sachverhaltes wird die Einführung und Verrechtlichung verzögern.

Es **gilt** aktuell ebenfalls **nicht** die vorbereitete **DIN EN 16723-2** hinsichtlich der Anforderungen an Kraftstoffe. Bisher erfolgte keine Verrechtlichung. Auf Grund von Unklarheiten bei der Siliziummessung wurde der Prozess der Schlussabstimmung gestoppt. Da gegenüber der DIN 51624: 2008 wesentliche Änderungen vorgenommen wurden, ist außerdem mit einem Einspruch Deutschlands hinsichtlich des Schwefelgehaltes zu rechnen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das nationale technische Regelwerk des DVGW hinsichtlich der Gasbeschaffenheit trotz existierender europäischer Normen weiter gilt und ein Zeitrahmen für eine Ablösung durch europäische Vorgaben aktuell nicht genannt werden kann.

Für den grenzüberschreitenden Verkehr in Europa existieren Werte von EASEE-gas für unodoriertes, hochkaloriges Erdgas - „Common Business Practice“. Dort definierte Richtwerte spiegeln sich inzwischen in der aktuellen G 260 bzw. der DIN EN 16726 wieder. Übernommen wurden z.B. Werte für Wasser- und Kohlenwasserstofftaupunkt sowie den Sauerstoffgehalt.

2.2.2 Weitere Entwicklungen

Der in den vergangenen Jahren bereits erkennbare Trend der Vereinheitlichung der nationalen Vorgaben mit den international diskutierten Grenzwerten setzt sich fort.

Unterschiede bzw. Unklarheiten existieren in erster Linie beim Gesamtschwefelwert, den brenntechnischen Kenndaten und (eher marginal) beim Wassergehalt. Im Rahmen der laufenden Aktualisierung des DVGW-Regelwerkes (Beispiel G 260) wird auf die sich abzeichnende Entwicklung der Grenzwerte eingegangen.

Die bezüglich Biogas in den DIN 16723 benannten zu analysierenden Verbindungen sind den deutschen Gasversorgern prinzipiell vertraut und teilweise bereits Bestandteil von Analysenprogrammen. Somit ergibt sich in diesem Bereich keine komplett neue Situation.

Zu beachten sind die Standardreferenzbedingungen. Als Standardreferenzbedingungen werden international (wenn nicht anders angegeben) 15°C (Verbrennung und Gasmessung) sowie 101,325 kPa genutzt.

Jedes Land ist berechtigt, Abweichungen zur internationalen Norm anzumelden. Dies hat Deutschland getan, da die DIN EN 16726 einer gesetzlichen Regelung widersprechen würde. Aufgrund der Bestimmungen und datierten Referenz auf DIN 51624 in der 10. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (10. BImSchV) ist aus deutscher Sicht von A-Abweichungen (nationale Abweichung) zumindest für den Schwefelgehalt an Tankstellen auszugehen. Damit würde für diesen Punkt die Norm DIN 51624 weiterhin langfristig gelten.

3. Relevante Parameter

In den nachfolgenden Kapiteln wurden Hinweise aus den nicht verrechtlichten Normen DIN EN 16723-1 und 2 aufgenommen. Hintergrund ist, dass diese Normen wertvolle Hinweise zu den zu analysierenden Komponenten und dem Messrhythmus enthalten. Auf die G 262 wird nicht eingegangen, da diese mit der G 260 hinsichtlich der Grenzwerte abgestimmt und damit identisch ist.

3.1 Brenntechnische Kenndaten

3.1.1 Standardreferenzbedingungen

Mit der (perspektivischen) europäischen Vereinheitlichung der Normen ist eine Veränderung / Festlegung der Standardreferenzbedingungen zu beachten. Offen ist, ob mit der aktuellen Überarbeitung der G 260 diese Referenzbedingungen in Deutschland bereits verbindlich festgelegt werden.

Tabelle 2: Veränderung der Bezugstemperaturen für Volumen- und Brennwertberechnung

		Bemerkungen
G 260	<u>Volumen:</u> 0 °C und 101,325 kPa <u>Brenn- und Heizwerte:</u> 25°C (Verbrennung)	Bezug auf Normzustand nach DIN EN ISO 13443
EN 16726:2016	<u>Volumen:</u> 15 °C und 101,325 kPa <u>sämtliche Wärmewerte (Brenn- und Heizwerte) und Wobbe-Indizes :</u> 15°C (Verbrennung) und 15 °C und 101,325 kPa (Gasmessung)	

3.1.2 Brenntechnische Kenndaten

Bisher konnte keine Einigung für eine europäische Festlegung hinsichtlich des Wobbeindex gefunden werden. Letztendlich scheiterte daran die Einführung und Verrechtlichung der DIN EN 16726. Damit gelten uneingeschränkt hinsichtlich des Brennwertes und des Wobbeindex die Anforderungen der G 260. Die Angaben zur relativen Dichte in der G 260 von $d_n = 0,55$ bis $d_n = 0,75$ sind in der europäischen Diskussion dagegen Konsens.

Hintergrund der Diskrepanzen auf europäischer Ebene sind weniger technische, denn rechtliche Unklarheiten z. B. hinsichtlich bestehender Verträge und Gewährleistungen. Untersuchungen hinsichtlich technischer Beschränkungen erfolgen zu Zeit.

In Deutschland finden aktuell vom DVGW und der Industrie finanzierte Untersuchungen zum Wobbebereich statt (Gasbeschaffenheitsstudie). Ziel des Projektes ist es, ein wirtschaftliches und verträgliches Gasbeschaffenheitsband für den deutschen Gerätebestand zu definieren. Dies betrifft Haushaltsgeräte, Gewerbe sowie mobile Anwendungen. Die aktuell bis Ende 2017 laufende Phase beinhaltet bereits Feldtests. Die deutschen Erfahrungen werden in die europäischen Diskussionen zur europaweiten Normung einfließen. Ein Zeitfaktor für die Einarbeitung der Ergebnisse in das deutsche und europäische Normenwerk existiert bisher nicht.

Regelungen zur Methanzahl gibt es in der aktuellen G 260 nicht. In der DIN 51624 (Anforderungen an Kraftstoff) ist eine berechnete Methanzahl von 70 gefordert. Es zeichnet sich ab, dass europaweit geringere Methanzahlen von 65 zulässig sein werden, was einen Widerspruch zur DIN 51624 darstellen würde.

Es ist darauf hinzuweisen, dass in der DIN 16726 erstmals ein verändertes Berechnungsverfahren zur Methanzahlberechnung vorgestellt wird, basierend auf den Ausgangsdaten des von AVL - Verfahrens

3.2 Sauerstoff

Unbehandeltes Erdgas aus der Lagerstätte ist sauerstofffrei. Quelle eines Sauerstoffeintrages können sein:

1. Biogasanlagen oder
2. Konditionierungsanlagen (Konditionierung mit Luft)

Es gelten folgende Grenzwerte der G 260:

Tabelle 3: Maximalwerte für Sauerstoff der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)

Norm	Geltungsbereich	Einheit	Grenzwert
G 260	in Netzen mit MOP < 16 bar	Mol-%	3
	in Hochdrucknetzen (MOP ≥ 16 bar) an Übergabepunkten zu Untertagespeichern und ggf. an Grenzübergabepunkten	Mol-%	0,001 (gleitender Tagesmittelwert)
DIN 51624:2008	Erdgas H und L als Kraftstoff	% (n/n)	3
EN 16726:2016	<i>bei Nachweis, dass das Erdgas nicht in Anlagen fließt, die gegenüber höheren Konzentrationen an Sauerstoff empfindlich sind</i>	Mol-%	1
	<i>Sonstige Einspeise- und Netzkopplungspunkte</i>	Mol-%	0,001 (gleitender Tagesmittelwert)

Die Zulässigkeit hoher Sauerstoffkonzentrationen von 3 Mol.-% bzw. perspektivisch 1 Mol.-% geht davon aus, dass die Gasnetze trocken sind. Dies ist auch der Regelfall.

Eine häufig anzutreffende Konzentration an Sauerstoff in Biogas sind 0,3 Mol.-%, wobei die genaue Konzentration letztendlich vom Aufbereitungsverfahren des Biogases abhängt und entsprechend variieren kann. Damit würde eine Verdünnung des Biogases mit Erdgas um den Faktor 300 notwendig werden, um den geforderten Grenzwert von 0,001 Mol.-% z.B. an Untergrundgasspeichern zu erreichen. Solche Verdünnungen sind eher unrealistisch.

Der perspektivisch zu erwartende Grenzwert von 1 Mol.-% Sauerstoff ist auch im Falle einer Biogaseinspeisung ohne zusätzliche Aufbereitungsverfahren erreichbar.

Bei Gasen in Gasnetzen mit einem maximalen Betriebsdruck (MOP \geq 16 bar) darf der O₂-den Wert von 0,001 Mol.-% (Tagesmittelwert) überschreiten, wenn keine technische Notwendigkeit für diese geringe Konzentration besteht. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn eine Hochdruckleitung keinen UGS versorgt und der Kontakt mit einem solchen ausgeschlossen werden kann.

In Untertagespeichern besteht wegen des dort vorhandenen Wassers die Gefahr der Korrosion an den Unter- und Obertageausrüstungen wie auch die Gefahr der Schädigung der Speichereigenschaften durch die Bildung von Elementarschwefel.

Weitere Ausnahmen hinsichtlich der Überschreitung der 3 Mol.-% Grenze sind nach einer Einzelfallprüfung zulässig, wenn Flüssiggas-Luft-Gemische als Zusatz- oder Austauschgase eingesetzt werden. Allerdings ist dies als Ausnahme anzusehen, deutschlandweit könnte eine Anlage dazu existieren.

Bei feuchtem Gas sind diese hohen Sauerstoffgehalte nicht zulässig und potenzielle Korrosionsprozesse bei der Materialwahl zu beachten. Die kann beispielsweise innerhalb von Biogasaufbereitungsanlagen der Fall sein, die typischerweise die Trocknung des Gases als letzten Anlagenteil aufweisen.

Es wird Gasversorgern mit Biogaseinspeiseanlagen empfohlen zu prüfen, dass der Sauerstoffgehalt deutlich und konstant < 1 Mol.-% beträgt, so dass auch langfristig bei Veränderung des Grenzwertes die BGEA nicht angepasst werden muss.

Tabelle 4: Anmerkungen zu Sauerstoff

		Bemerkungen	
Kontinuierliche Messung möglich	ja	Sensoreinsatz, GC für NWG von 0,001 Mol.-% nicht geeignet	
Entfernung möglich	ja	Forschungsarbeiten laufen noch – Ziel Vereinfachung und Kostensenkung	
Empfehlung zur Messung in DIN EN 16723 -1 (Biogasanlagen)	ja	kontinuierlich	

Zum Sauerstoffgehalt in Hochdrucknetzen wird auf den Technischen Hinweis - Merkblatt G 267 (M) von 12/2015 verwiesen [4].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der aktuelle und eventuell zukünftige geringere Sauerstoffgrenzwert in Verteilnetzen unproblematisch ist. Der Grenzwert für UGS von 0,001 Mol.-% ist erreichbar, wobei im Vergleich zur Schwefelentfernung für die Sauerstoffentfernung mit höheren Aufwand und damit höheren Kosten zu rechnen ist.

3.3 Schwefelverbindungen

In den aktuellen Regelwerken erfolgt die Trennung der Grenzwerte in einen Grenzwert für den Gesamtschwefelgehalt und in Grenzwerte für verschiedene Stoffe. Für die Grenzwertbetrachtung gilt stets nur der Schwefelgehalt der Verbindungen, der in der folgenden Tabelle dargestellt ist. Aus den z.B. mittels Gaschromatographie berechneten Konzentrationen der Stoffe und den Schwefelanteilen aus der nachfolgenden Tabelle lässt sich der Schwefelanteil im Erdgas berechnen.

Tabelle 5: Schwefelverbindungen und deren Schwefelanteil

Verbindung	Abkürzung	Schwefelanteil (%)
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	94
Kohlenoxidsulfid	COS	53
Dimethylsulfid	DMS	52
Methylmercaptan	MM	67
Ethylmercaptan	EM	52
tert-Butylmercaptan	t-BM	37
Tetrahydrothiophen	THT	36,3

3.3.1 Gesamtschwefel

Innerhalb Deutschlands besteht zwischen der G 260 und der der DIN 51624 aktuell kein Widerspruch, ein Gesamtschwefelgehalt von 8 mg/m³ ist einzuhalten.

Tabelle 6: Maximalwerte für Gesamtschwefel der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)

Norm	Geltungsbereich	Einheit	Grenzwert
G 260 : 2013	ohne Odorierung	mg/m ³	6
	mit Odorierung	mg/m ³	8
DIN 51624:2008	Erdgas H und L als Kraftstoff	mg/kg	10
		mg/m ³	7-8 (berechnet über Dichte)
EN 16726:2016	ohne Odorierung	mg/m ³	20
	mit Odorierung	mg/m ³	30

Höhere Werte als in der Tabelle genannt sind z.B. bei Existenz von Altverträgen oder in einzelnen Aufkommensgebieten mit einer Übergangsfrist zulässig.

In Erdgasen resultiert der Gesamtschwefelgehalt im Regelfall aus H₂S und der Odorierung. Die H₂S-Konzentrationen betragen um 1 mg/m³ oder weniger, aus einzelnen Feldern der Nordsee resultieren höhere Konzentrationen von bis zu 3 mg/m³ H₂S. Damit wird der zulässige Gesamtschwefelgehalt im Grundgas nicht ausgereizt, es bleibt ein zusätzlicher Spielraum für die Odorierung.

Bei Odorierung mit Mercaptangemischen betragen die Odorierraten häufig 5 – 6 mg/m³, so dass Schwefelzugaben aus der Odorierung von ca. 2 mg/m³ resultieren. Dies ist vollkommen unkritisch. Problematischer ist es bei hohen Odoriermittel-Dosieraten wie beim THT. Hier ergibt eine Odorierrate von 15 mg/m³ eine Schwefelzugabe von 5 mg/m³. Bei höheren H₂S-Konzentrationen wird damit der zulässige Schwefelgrenzwert überschritten. Ein Ausweg wäre die Umstellung der Odorierung auf ein anderes Odoriermittel mit geringerer Mindestodorierrate.

Im Westen Deutschlands existieren einzelne Versorgungsgebiete, die einen höheren Grundgehalt an S-Verbindungen im Erdgas aufweisen. In diesen Gebieten wird an Entschwefelungslösungen vor Tankstellen gearbeitet.

Innerhalb Europas unterscheiden sich die Herkunftsquellen der Erdgase deutlich, so dass einige Länder den höheren Grenzwert von 20 mg/m³ für den Gesamtschwefelgehalt in der DIN 16726 durchsetzen. Dieser Wert ist mit der fehlenden Verrechtlichung dieser Norm für Deutschland vorerst vom Tisch. Auf Grund der DIN 51624 mit der Begrenzung auf ca. 8 mg/m³ und der daraus resultierenden A-Abweichung für Deutschland in der DIN 16726 wäre dieser Wert technisch ohnehin kaum zu realisieren.

Die Überarbeitung der G 260 wird diesen Grenzwert des Gesamtschwefelgehaltes dennoch möglicherweise verändern. Ziel dieser Überarbeitung ist einerseits die Anpassung an europäische

Normen, andererseits sollte Erdgas weiterhin als emissionsarmer Brennstoff wahrgenommen werden. Höhere zulässige Schwefelgehalte wären da eher kontraproduktiv.

Die Festlegung eines höheren zulässigen Wertes für Gesamtschwefel ist ohnehin etwas paradox, da im Prinzip alle Einzelverbindungen begrenzt sind. H₂S, COS sowie die Merkaptane dürfen in der europäischen DIN 16726 in Summe 11 mg/m³ nicht überschreiten. Damit dürfte die Differenz zu 20 mg/m³ ausschließlich durch Dimethylsulfid (DMS) gefüllt werden, welches in Erdgasen in Deutschland bisher nicht nachweisbar war. Lediglich in Biogasen konnte es bisher nachgewiesen werden.

Tabelle 7: Anmerkungen zu Gesamtschwefel

Bemerkungen		
Kontinuierliche Messung möglich	nein	Indirekt über Schwefel-GC mit nachfolgender Umrechnung
Entfernung möglich	Ja, Einzelverbindungen	
Empfehlung zur Messung in DIN EN 16723 -1 (Biogasanlagen)	nein	Nur Bezug auf Einzelverbindungen, H ₂ S und Merkaptane

An Biogasanlagen empfiehlt das DBI, den Gesamtschwefelgehalt in Summe sowie die Einzelverbindungen regelmäßig zu kontrollieren. Gemessen werden sollte der Gesamtschwefelgehalt, da verschiedenste S-Verbindungen im Biogas vorhanden sind. Die Messung ist über UV-Fluoreszenz (analog ASTM 6667) möglich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der aktuell vorgegebene geringe Gesamtschwefelgehalt unproblematisch einzuhalten ist, falls Odoriermittel mit geringer Odorierate eingesetzt werden. Nach Biogasanlagen wird ein erhöhter Messaufwand zur Kontrolle empfohlen.

3.3.2 Schwefel-Einzelverbindungen

Mit Grenzwerten in den einschlägigen Normen sind unterlegt:

- H₂S und COS gemeinsam
- Summe Mercaptane bzw. Mercaptanschwefel

Es werden nicht die Stoffkonzentrationen definiert, sondern der Schwefelgehalt, der über diese Verbindungen zulässig ist. Eine Ausnahme bildet die DIN 51624, die konkret einen H₂S-Grenzwert benennt.

Tabelle 8: Maximalwerte für Schwefelverbindungen der G 260, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)

Norm	Komponente	Einheit	Grenzwert
G 260 : 2013	Schwefel in H ₂ S und COS	mg/m ³	6
	Mercaptanschwefel	mg/m ³	5
DIN 51624:2008	H ₂ S	mg/kg	7*
	Mercaptanschwefel	mg/kg	8*
EN 16726:2016	Schwefel in H ₂ S und COS	mg/m ³	5
	Mercaptanschwefel	mg/m ³	6

*Die Umrechnung in mg/m³ ergibt analoge Werte zur G 260.

Es ist eine Konstanz und Übereinstimmung der verschiedenen Grenzwerte erkennbar. Unter dem Aspekt der Einhaltung eines Grenzwertes sind damit von Gasversorgern keine Anpassungen irgendwelcher Art notwendig.

Allerdings haben sich in den letzten Jahren insbesondere über DVGW-Forschungsprojekte hinsichtlich einzelner Parameter Erkenntnisse ergeben, die nachfolgend zusammengefasst sind:

- Schwefelwasserstoff H₂S führt bei erhöhten Konzentrationen in Kupferleitungen zur Bildung von Kupfersulfid CuS, einer schwarzen Ablagerung. Das ist nicht sicherheitsrelevant, kann aber zu Betriebsstörungen durch Verstopfung führen. Aus diesem Grund sind geringe H₂S-Konzentrationen günstiger, in Großbritannien wird eine Größenordnung von ≤1 mg/m³ vorgeschlagen. Wir empfehlen, die H₂S-Konzentration im Verteilnetz zu beachten und bei Bedarf (fehlende Messwerte) zu kontrollieren. Bei erhöhten Konzentrationen deutlich über 1 mg/m³ ist in der Regionalverteilung mit einem vermehrten Anfall von Kupferpartikeln zu rechnen.
- Die Entschwefelung von Biogasanlagen funktioniert im Regelfall recht gut, Grenzwerte werden eingehalten. Allerdings durchschlagen einzelne Verbindungen wie DMS oder Mercaptane die Adsorber zur H₂S-Entfernung und Trocknung. Dies sollte kontrolliert werden.
- Über die Flüssiggaszudosierung gelangen geringe Konzentrationen an Schwefelverbindungen in das Erdgas, was zu Geruchsveränderungen oder Geruchsüberdeckung führen kann. Idealerweise kann auf die Flüssiggasdosierung z.B. durch Brennwertnachverfolgung verzichtet werden. Allerdings ist anzunehmen, dass Geruchsstoffe aus dem Biogas selbst (z.B. Terpene) analoge Effekte der Neutralisierung des Odoriermittels hervorrufen.

Tabelle 9: Anmerkungen zu Schwefelverbindungen

			Bemerkungen
Kontinuierliche möglich	Messung	ja	H ₂ S mit Sensoren möglich Alle Verbindungen mittel GC kontrollierbar
Entfernung möglich		ja	Stand der Technik
Empfehlung zur Messung in DIN EN 16723 -1 (Biogasanlagen)		ja	H ₂ S kontinuierlich messen, Abschaltmatrix Mercaptane Stichproben

Die Messung von H₂S mittels Sensoren ist vorsichtig zu beurteilen. Es sind verschiedenste Sensoren am Markt, von denen einige Querempfindlichkeiten z.B. auf Wasserstoff oder DMS aufweisen. Die regelmäßige Überprüfung mit einem Kalibriergas ist unumgänglich.

In der DVGW G 269 „Messung der Beschaffenheit regenerativ erzeugter Gase“ von 09/2016 wird eine jährliche Messung des Gesamtschwefels und COS sowie diskontinuierliche Messungen der Merkaptane und von DMS empfohlen. Hinsichtlich Mercaptane und DMS wird sogar empfohlen, auf Grund von Geruchsüberdeckungen jede LPG - Charge zu messen. In wie weit dies z.B. bei wöchentlicher LPG-Nachfüllung realistisch und umsetzbar ist, bleibt abzuwarten. Die internationale DIN EN 16723-1 sieht dies unkritischer und empfiehlt zwar ebenfalls eine regelmäßige Probenahme, bringt dies aber nicht mit dem LPG-Wechsel in Zusammenhang.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die einzelnen Schwefelverbindungen gut messbar sind und deren Konzentration im Regelfall unkritisch ist. Augenmerk ist auf die Kontrolle von Biogasanlagen zu legen. Die H₂S-Konzentration im verteilten Gas ist unter dem Aspekt der Kupferpartikelbildung kontinuierlich zu verfolgen.

3.4 Wasserdampftaupunkt bzw. Wassergehalt

Die Kontrolle des Wassergehaltes erfolgt im Regelfall bei den überregionalen Versorgern sowie an Biogaseinspeiseanlagen. Messgröße ist häufig der Wasserdampftaupunkt, der auf den Wassergehalt im Gas umgerechnet werden kann. Alle Taupunktmessgeräte verfügen momentan über die Möglichkeit der Umrechnung und damit der Ausgabe und Aufzeichnung beider Parameter. Allerdings existieren verschiedene Umrechnungsformeln und es wird empfohlen, diese in den Geräten zu prüfen. Die Umrechnung sollte in den Geräten entsprechend DIN EN ISO 18453 erfolgen.

Der Wasserdampftaupunkt ist bei einem vorgegebenen Wassergehalt abhängig von Druck. Um diese Druckabhängigkeit zu umgehen, wurde in der G 260 von 2013 der Grenzwert über den Wassergehalt definiert.

Folgende Regelungen gelten aktuell hinsichtlich des Wasserdampftaupunktes:

<u>Stand G 260 – 2013</u>	MOP ≤ 10 bar	200 mg/m ³ NTP
	MOP > 10 bar	50 mg/m ³ NTP

Ausnahmeregelungen sind in Verträgen erlaubt, z.B. Wasserdampftaupunkt kleiner Bodentemperatur bei jeweiligem Leitungsdruck analog zur G 260 von 2008.

Stand EN 16726 – 2016

Wasserdampftaupunkt $\leq -8^{\circ}\text{C}$ bei 7 MPa oder, falls weniger als 7 MPa (70 bar), bei dem maximal zulässigem Betriebsdruck des Netzes, in dem das Gas fließt. Unter bestimmten klimatischen Bedingungen darf auf nationaler Ebene ein höherer Wasserdampftaupunkt zugelassen werden.

Damit würde die europäische Norm wieder weg vom Wassergehalt der G 260 hin zur Begrenzung des Wasserdampftaupunktes wechseln. Die laufende Überarbeitung der G 260 könnte diese Regelung übernehmen, so dass nachfolgend die Unterscheide einmal deutlich gemacht werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind die berechneten Werte des Wassergehaltes bei verschiedenen Drücken zusammengefasst. Gerechnet wurde mit einem russischem Erdgas. Zur Verdeutlichung des Sachverhaltes reicht die Berechnung mit einer Gaszusammensetzung, da die Werte für andere H-Gase nicht signifikant verschieden sind.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der zulässigen Wassergehalte entsprechend G 260 und EN 16726

Druck		Wassergehalt / Taupunkt			
bar_a	MOP bar	mg/m ³ NTP	Taupunkt berechnet	mg/m ³ NTP	Taupunkt
		G 260		EN 16726	
2	1	200	-27	1255	-8
5	4	200	-18	504	-8
6	5	200	-16	421	-8
11	10	200	-11	231	-8
17	16	50	-20	151	-8
20		50		100	-8
26	25	50	-15	100	-8
30		50	-14	64,8	-8
41	40	50	-11	64,8	-8
65	64	50	-6	42,1	-8
70		50	-5,4	39	-8

Zur Verdeutlichung ist der Sachverhalt nachfolgend graphisch dargestellt.

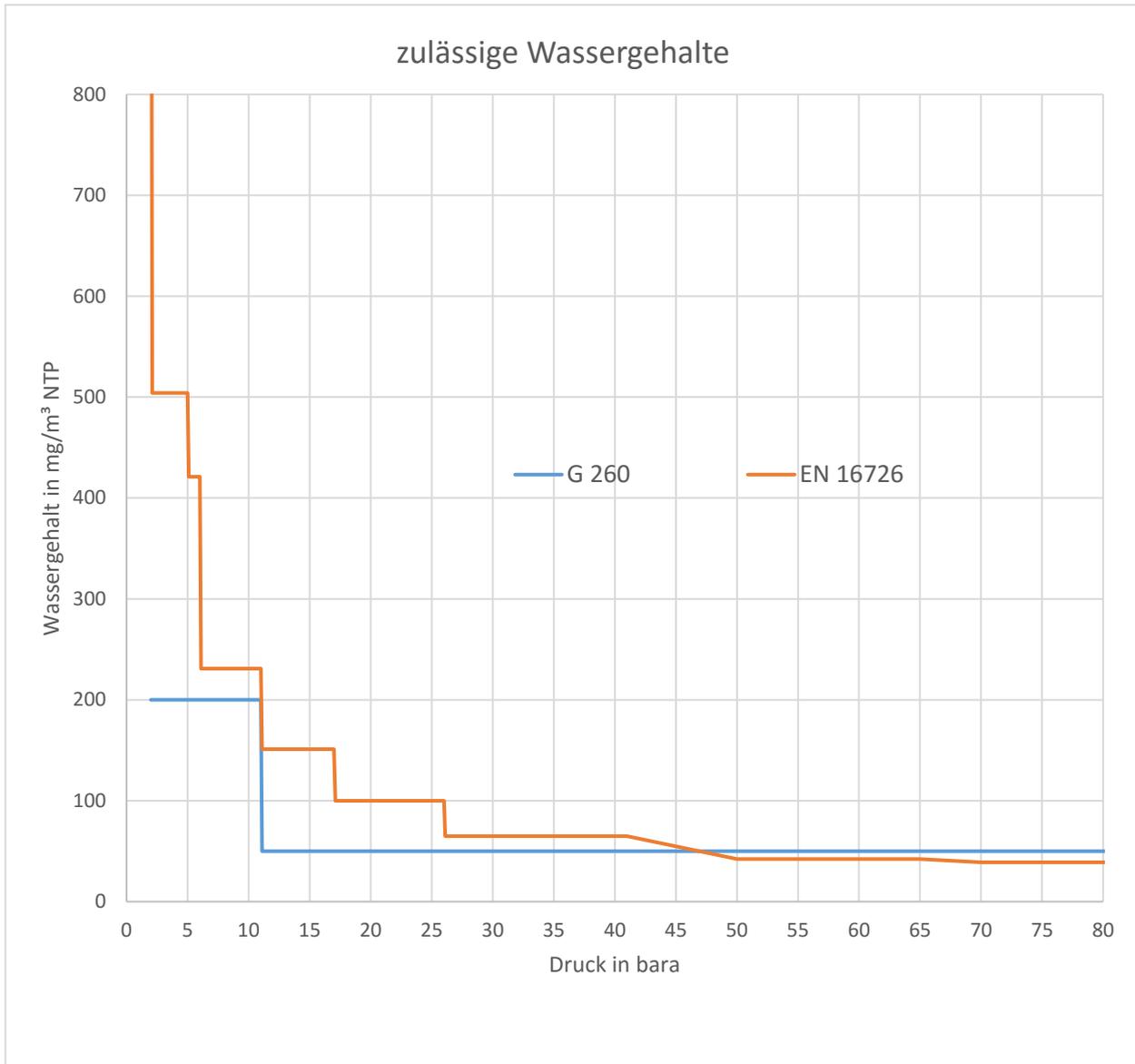


Abbildung 1: Gegenüberstellung Wassergehalte nach G 260 und EN 16726.

In der G 260-2013 ist lediglich eine Stufe hinsichtlich des zulässigen Wassergehaltes vorhanden, mit der EN 16726 können sich an jeder MOP neue zulässige Wassergehalte im Netz ergeben. Folgende Schlussfolgerungen resultieren:

- Generell wird in Hochdrucknetzen der zulässige Wassergehalt von 50 auf 40 mg/m³ abgesenkt. Dies sollte normalen GTA kein Problem bereiten.
- Bei der Einspeisung in regionale Netze mit geringem MOP ergäbe sich je nach Stufe die Möglichkeit, deutlich höhere Wassergehalte als aktuell einzuspeisen.
- Damit ergibt sich z.B. für Biogasanlagen/Wasserstoffeinspeiseanlagen die Möglichkeit, über Varianten wie Trocknung eines Teilgasstromes, Wasserentfernung über Verdichtung in Verbindung mit der Gaskühlung etc. nachzudenken.
- Kritisch kann es für die Trocknung an Erdgastankstellen werden. Sind diese in einem Niederdrucknetz in Verbindung mit einer Biogaseinspeisung und nutzt diese den Spielraum aus, ist die Kapazität der Trockner schnell erschöpft.
- Bei der Rückverdichtung von eigenspeisten Biogas in Hochdrucknetze kann ein zusätzlicher Trocknungsaufwand erforderlich werden. Dies ist auch nach aktueller G 260 möglich,

allerdings kann mit der EN 16726 der Wassergehalt des Biogases noch über den bisher zulässigen 200 mg/m³ liegen.

- Die möglichen hohen Wassergehalte können Adsorptionsprozesse (z.B. Entschwefelung an Brennstoffzellen, Deodorierungsanlagen) im Netz negativ beeinflussen, die Standzeit von Adsorbentien kann sinken (Ursache Konkurrenzadsorption durch Wasser).

Ob bei der Biogaseinspeisung diese möglichen neuen, größeren Spielräume insbesondere bei geringen Leitungsdrücken hinsichtlich des Wassergehaltes ausgenutzt würden, bleibt letztendlich abzuwarten.

Im Regelfall sollte es aber mit einer neuen EN 16726 bzw. der Übernahme dieser Werte in eine überarbeitete G 260 im Rahmen der normalen Betriebsführung keine Probleme geben.

An Biogaseinspeiseanlagen wird eine kontinuierliche Messung des Wassergehaltes bzw. Wasserdampftaupunktes empfohlen.

3.5 Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt

Der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt eines Gases, häufig auch Kohlenwasserstoff-Taupunkt (KWST) genannt, ist die Temperatur, bei der sich aus dem Gas bei gegebenem Druck eine Flüssigphase zu bilden beginnt.

Die Grenzwertvorgabe für diesen Parameter ist in allen nationalen und internationalen Normen inzwischen einheitlich und gilt seit 2013 mit der aktuellen G 260 auch in Deutschland:

Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt : $\leq -2 \text{ °C}$ bei $(1 \text{ bar} \leq p \leq 70 \text{ bar})$

Unabhängig vom Druck darf oberhalb einer Gastemperatur von -2 °C kein Kondensat anfallen. In den letzten Jahren ist dies bei einigen Regionalversorgern dennoch geschehen, so dass kurz der thermodynamische Hintergrund erläutert wird.

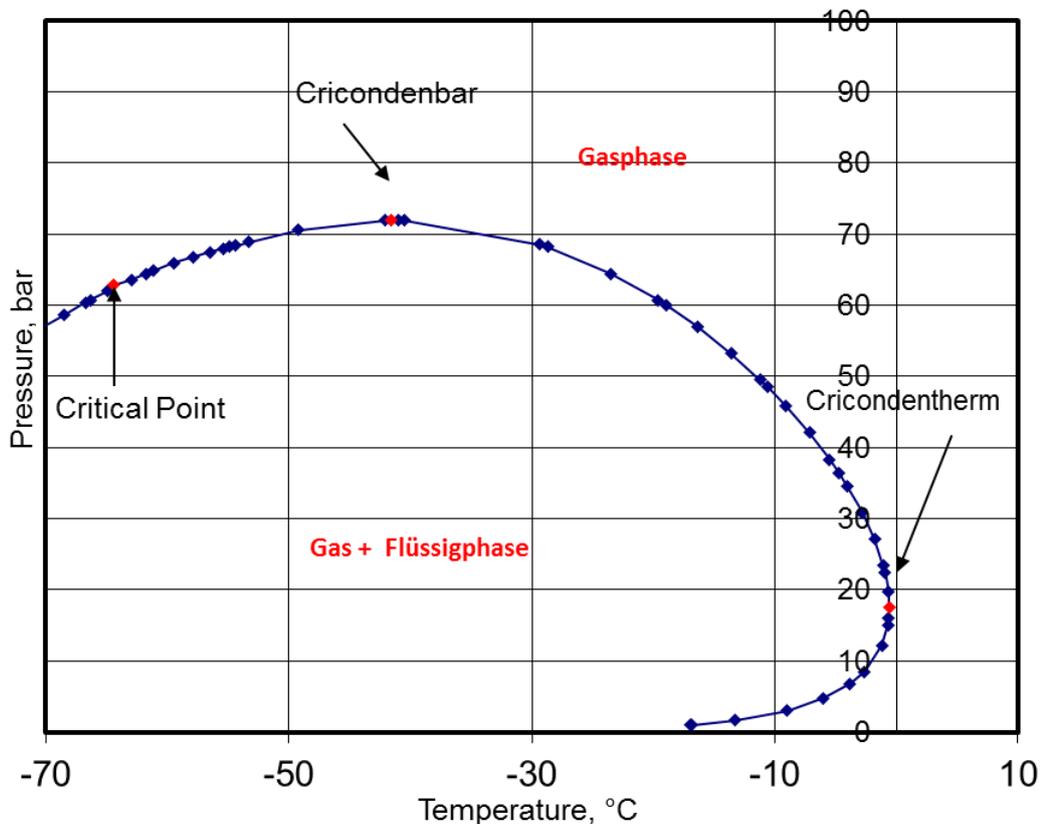


Abbildung 2: Beispiel eines Phasendiagramms [9]

Die blaue Phaseneinhüllende begrenzt den Temperatur- und Druckbereich, innerhalb dessen Gas- und Flüssigphase gemeinsam existieren, Flüssigkeit fällt aus. Bei Verändern von Druck und Temperatur eines Erdgases kann das Gas diesen Bereich durchlaufen. Die ausfallenden Tropfen sammeln sich häufig in Filtern. Der ungünstigste Fall ist, wenn die Tropfenbildung vor einer Gasturbine erfolgt. Die Tropfen würden die Gasturbine auf Grund der sehr hohen Drehzahlen dieser massiv schädigen.

Die Messung des KWST ist nicht einfach. Es existieren folgende drei Varianten:

1. Messung mit KW-Taupunktmessgeräten, z.B. Spiegelgeräten
2. Messung der Gaszusammensetzung einschließlich höherer KW bis C 22 und Berechnung
3. Gravimetrische Bestimmung der Kondensatmenge (ISO 6570)

Bei den Sensormessgeräten handelt es sich letztendlich um Spiegel, auf denen nach Kühlung Kondensate ausfallen und detektiert werden. Die Temperatur des Spiegels stellt den KW-Taupunkt dar. Das Hauptproblem ist, dass jeder Spiegel unterschiedliche Mengen an Kondensat benötigt für eine Reaktion. Dies führt zu dem unbefriedigenden Zustand, dass zwei verschiedene Geräte in einem Gasstrom durchaus Unterschiede im KW-Taupunkt von > 10 K anzeigen können. Es wird daran gearbeitet, die Sensoren auf eine Konzentration von 5 mg/m^3 ansprechen zu lassen und damit vergleichbare Messergebnisse zu erzielen. Aktuell reagieren die Sensoren eher bei höheren

Konzentrationen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Sensoren tendenziell zu niedrige KW-Kondensationspunkte anzeigen. Erfahrungswerte bestätigen dies.

Dieser Parameter spielt für Biogas keine Rolle, da die relevanten höheren Kohlenwasserstoffe biologisch nicht gebildet werden. Lediglich Verdichteröle könnten im Problemfall ausgetragen werden. Außerdem wird bei erhöhter LPG-Dosierung in der G 269 einmal jährlich eine rechnerische Überprüfung gefordert. Allerdings wird die erhöhte LPG-Dosierung nicht beziffert.

Deshalb wurden Biogase mit Zusatz von Propan, n- und i-Butan für diese Studie berechnet. In der Anlage ist die Mischung von Biogas mit reinem Propan dargestellt, selbst 9,1 % Propandosierung sind hinsichtlich des KW-Taupunktes unkritisch und erfordern keine Überprüfung. Bei i-Butan sind 5 Mol.-% unkritisch, bei n-Butan dagegen sollte der Anteil 4 Mol.-% nicht überschreiten (siehe Anlage). Im Regelfall werden im Übrigen von den Lieferanten ein 95:5 Gemisch Propan/Butane geliefert.

Für Biogas auf Basis eines Vergasungsprozesses (Holz- oder Abfallvergasung) ist die Messung des KWST dagegen in jedem Falle unumgänglich. Eine solche Anlage ist aber bisher nicht im Einspeisebetrieb.

3.6 Kohlenstoffdioxid CO₂

Natürliche Erdgas enthalten CO₂, wobei die Konzentrationen fast immer unter 2 Mol.-% liegen, in vielen Gasen sogar unter 1 Mol.-%. Biogase können höhere CO₂-Konzentrationen enthalten, Bestandteil jeder Biogasaufbereitungsanlage ist deshalb eine CO₂-Entfernung.

Eine zulässige Konzentration an CO₂ in Gasen ist in der G 260 nicht vorgegeben. Dagegen sind Festlegungen in der G 262 getroffen, in H-Gasen sind 5 Mol.-% CO₂ zulässig.

Tabelle 11: Maximalwerte für CO₂ der G 260, G 262, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)

Norm	Komponente	Einheit	Grenzwert
G 260 - 2013	Kohlenstoffdioxid CO ₂	Mol.-%	Keine Festlegung
G 262 - 2011	L-Gas	Mol.-%	≤ 10
	H-Gas	Mol.-%	≤ 5
DIN 51624:2008	Summe Stickstoff und CO ₂	%	15
EN 16726:2016	Kohlenstoffdioxid CO ₂	Mol.-%	2,5 (Grenzübergangspunkte)
			4 (national)

Bei Übernahme des in der EN 16726 festgelegten Wertes von 4 Mol.-% CO₂ in die aktuelle Überarbeitung der G 260 ergeben sich keine Probleme für BGEA. Selbst im unverdünnten Biogas kann dieser Wert von 4 Mol.-% unterschritten werden, in Gemischen mit Erdgas auch deutlich.

Wir empfehlen Gasversorgern bei Biogasanlagen, die lokal ohne oder mit wenig Zumischung von Erdgas Verteilnetze versorgen, die CO₂-Konzentration auf Einhaltung dieser 4 Mol.-% schon jetzt zu kontrollieren. Bei grenzübergreifender Versorgung mit lokalen Biogas ist auf die Einhaltung der

2,5 Mol.-% zu kontrollieren, was durchaus im unverdünnten Biogas kritisch werden könnte. Allerdings sollte ein solcher Fall eher die Ausnahme sein.

Die Messung von CO₂ sollte Bestandteil der kontinuierlichen Messung der Gaszusammensetzung sein.

3.7 Wasserstoff H₂

Wasserstoff wird als Zusatzgas in Erdgasnetze inzwischen eingespeist. Die Konzentration im Gasgemisch wird dabei überwacht und über Kontrolle der Flußmenge geregelt. Wasserstoff wird auch in Biogasanlagen mikrobiologisch gebildet, so dass die Überwachung von H₂ Bestandteil der PGC-Analyse sein sollte. Die bisher gemessenen Konzentrationen lagen aber stets bei < 1 Mol.-%. Allerdings finden Untersuchungen dahingehend statt, die H₂-Produktionsrate durch Veränderung der Mikrobiologie zu erhöhen.

Ein definierter Grenzwert existiert in der DIN 51624, beruhend auf (älteren) Untersuchungen an Stahltanks. Dieser Wert wird in anderen Normen angeführt.

Tabelle 12: Maximalwerte für H₂ der G 260, G 262, DIN 51624 sowie der EN 16726 (in Diskussion)

Norm	Komponente	Einheit	Grenzwert
G 260 - 2013	Wasserstoff H ₂	Mol.-%	Keine Festlegung, begrenzte Menge, Verweis auf G 262
G 262 - 2011	Wasserstoff H ₂	Mol.-%	Verweise auf ≤ 2 Erdgastankstelle ≤ 1 – 5 Gasturbinen ≤ 5 bei UGS
DIN 51624:2008	Wasserstoff H ₂	Vol.-%	2
EN 16726:2016	Wasserstoff H ₂	Mol.-%	Verweise auf ≤ 2 Erdgastankstelle ≤ 1 – 5 Gasturbinen UGS keine Empfehlung ≤ 2 Gasmotoren (z.T. bis 10 Mol.-%)

Alle Normen verweisen auf den bestehenden Forschungsbedarf.

Bei Einspeisung von Wasserstoff ist letztendlich eine Fallanalyse zu empfehlen, die einen Grenzwert für das lokale Netz definiert. Damit wäre es möglich, Konzentrationen über 1 bzw. 2 Mol.-% H₂ einzustellen. Beim DVGW liegen außerdem Untersuchungen zur Toleranz von Haushaltgeräten gegenüber erhöhten H₂-Konzentrationen vor. Im Vergleich zu Gasmotoren und Gasturbinen sind diese Geräte deutlich toleranter.

Die Überwachung der H₂-Konzentration erfolgt kontinuierlich mittels Gaschromatograph.

3.8 Silizium (gesamt)

Die Betrachtung der Siliziumkonzentrationen resultiert ausschließlich aus dem Vorkommen in Biogasen. In Erdgasen sind keine Siliziumverbindungen enthalten. Deshalb finden sich Anforderungen hinsichtlich der Si-Konzentration ausschließlich in Normen, die die Biogaseinspeisung in Gasnetze berühren.

Die Probleme beim Einsatz siloxanhaltiger Biogase bei der thermischen und motorischen Nutzung sind hinreichend bekannt:

- Ablagerungen an Boilern und damit Reduzierung der Wärmeleistung
- Ablagerungen im Gasmotor (Ventile, Zylinderwände, Dichtungen),
- Ablagerungen am Abgaskatalysator,
- Verringerung der Haltbarkeit von Sauerstoffsensoren in stationären Gasturbinen.

Infolge der Bildung von Siliziumdioxid kommt es zu Ablagerungen, die den Wärmeübergang behindern bzw. zu vorzeitigen Verschleißerscheinungen durch Abrasion führen.

Messungen im Auftrag des DVGW (Biogasmessprogramm) wiesen an Biogasanlagen Konzentrationen zwischen 0 und 20 mg Si/m³ nach, betroffen waren auch NAWARO-Anlagen. Ein Teil der Anlagen setzte kein Silizium frei, eine eindeutige Systematik war nicht erkennbar.

Tabelle 13: Maximalwerte für Silizium der relevanten Normenwerke

Norm	Komponente	Einheit	Grenzwert
G 260 - 2013	Silizium gesamt	mg/m ³	Keine Erwähnung
G 262 - 2011	Siliziumorganische Verbindungen	mg/m ³	Text, bei < 5 mg/m ³ sollten keine Motorschäden auftreten
DIN 51624:2008	Silizium gesamt	mg/m ³	Keine Erwähnung
EN 16726:2016	Silizium gesamt	mg/m ³	Keine Erwähnung
DIN EN 16723-1 : 2017	Flüchtiges Gesamtsilizium (berechnet als Si)	mg/m ³	0,3 bis 1,0

In der DIN EN 16723-1 ist etwas ausführlicher die Problematik in einer Fußnote erläutert. Studien haben gezeigt, dass eine Exposition über 15 Jahre hinweg mit reinem Biogas eine Konzentration von 0,1 mg/m³ Silizium erfordert. Auf Grund messtechnischer Schwierigkeiten und der im Regelfall stattfindenden Verdünnung mit Erdgas wurde der in Tabelle 13 aufgeführte Grenzbereich definiert. Dänemark und die Niederlande haben Abweichungen definiert. Die Niederlande fordern an flüchtigen Siloxanen ≤ 0,1 mg/m³ Si, Dänemark an flüchtigem Siloxanen < 1 mg/m³ (ca. 0,4 mg/m³ Si).

Es existieren Vorgaben von Motorherstellern (MWM, DEUTZ, Zeppelin) zum maximalen Siliziumgehalt in Gasen. Diese werden abhängig gemacht von der Qualität des Gasgemisches, dem Methangehalt und z.B. vom Einsatz eines Oxi-KAT. Mit Katalysator werden Grenzwerte um 2 mg

Si/m³ gefordert, andere Vorgaben erlauben für Motoren 5-20 mg/m³. Einige Hersteller von Gasverbrennungsturbinen fordern einen Anteil von Siliziumverbindungen von < 0,1 mg Si/m³, was messtechnisch allerdings nicht realisierbar ist.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlüsse:

- Der Siliziumgehalt ist an BGEA regelmäßig diskontinuierlich zu prüfen. Die Messung ist ausschließlich an Biogas-Einspeisepunkten im aufbereiteten Biogas notwendig.
- Es können die Einzelverbindungen analysiert werden (Siloxane), daraus kann Silizium gesamt berechnet werden. Die Art der Einzelverbindungen ist nicht relevant.
- Die Gesamtkonzentration sollte < 1 mg Si/m³ erreichen, vor Gasturbinen bzw. -motoren erfolgt mit dem Erdgas eine weitere Verdünnung

In der DVGW G 269 „Messung der Beschaffenheit regenerativ erzeugter Gase“ von 09/2016 wird eine einmalige Messung des Siliziums (gesamt) jährlich empfohlen. Die Siliziumanalytik selbst ist im Übrigen aktuell nicht genormt.

Neben der klassischen Stichprobenmessung nach Anreicherung auf einem Adsorbens wird von der Firma G.A.S ein GC zur kontinuierlichen Messung organischer Siliziumverbindungen angeboten.

3.9 Ammoniak

Analog zur Siliziummessung ist dieser Parameter ausschließlich für die Einspeisung von Biogas relevant. Grund ist das korrosive Verhalten von Ammoniak.

Im deutschen Regelwerk ist kein Grenzwert angegeben. Dagegen wird in der DIN EN 16723-1 ein Grenzwert für Ammoniak und Amine angegeben. Dieser sollte allerdings nur beim Einsatz von Aminwäschen zur Gasaufbereitung relevant werden.

Tabelle 14: Maximalwerte für Ammoniak der relevanten Normenwerke

Norm	Komponente	Einheit	Grenzwert
G 262 - 2011	Ammoniak und Amine	mg/m ³	Technisch frei
DIN 51624:2008	Ammoniak	mg/m ³	Keine Erwähnung
DIN EN 16723-1 : 2017	Ammoniak	mg/m ³	10
	Amine	mg/m ³	10

Die Überwachung dieses Parameters ist diskontinuierlich empfohlen. Die G 269 empfiehlt eine Beprobung einmal jährlich. Dies ist als ausreichend zu betrachten. Beim Einsatz von Aminwäschen in der Aufbereitungsanlage sollte im Rahmen dieser Probenahme die Analyse auf Amine ebenfalls durchgeführt werden.

Bisherige Messungen an Biogasanlagen zeigten, dass dieser Wert von 10 mg/m³ im Regelfall deutlich unterschritten wird. Die Kontrolle ist mittels Sensoren auch kontinuierlich möglich, wobei auf Querempfindlichkeiten der Sensoren auf Schwefelverbindungen und/oder Wasserstoff verwiesen wird.

3.10 Staubbedingte Verunreinigungen

Hinsichtlich Stäube und Partikel sind die Anforderungen unkonkret, lediglich an Tankstellen werden Forderungen erhoben. Die nationale DIN 51624 fordert Feinfilter von 10 µm. Für Tankstellen wird aus der DIN EN 16723-3 gefordert, dass ein Filter 99% der Staubpartikel von 5 µm und 99 % der Flüssigkeitspartikel ≥ 10 µm zurückhält. Falls diese europäische Norm verrechtlicht wird, wären somit die Filter an den Erdgastankstellen zu kontrollieren und gegebenenfalls durch 5 µm-Filter zu ersetzen.

In der G 260 wird kein konkreter Wert bzw. Filtergröße vorgegeben. Die Anforderung „technisch frei“ bedeutet, dass Kondensate, Nebel und Staub soweit entfernt werden, dass der störungsfreie Betrieb von Gasgeräten und gastechnischen Einrichtungen normgerechter oder üblicher Konstruktion langfristig gewährleistet ist.

3.11 Sonstige Komponenten

In der G 260 und G 262 sind keine weiteren relevanten Komponenten oder Stoffgruppen benannt. **Nebel** sind dahingehend zu begrenzen, dass der störungsfreie Betrieb von Anlagen gewährleistet ist.

In der europäischen DIN 16723-1 wird **Kohlenmonoxid** CO erwähnt, welches aus thermisch erzeugten Methan stammen kann. Der Grenzwert beträgt 0,1 Mol.-% Diese Komponente ist aktuell ohne Relevanz.

Interessanter ist die Erwähnung von **Gesamtchlor und Gesamtfluor**. Obwohl in dieser DIN in erster Linie auf gesundheitliche Aspekte Bezug genommen wird, sollte der korrosive Charakter von Halogenverbindungen nicht unerwähnt bleiben. Wir empfehlen analog zur DIN 16723-1 eine regelmäßige Probenahme und zwar einmal jährlich. In der G 269 ist diese Stoffgruppe nicht erwähnt. Allerdings sind diese Verbindungen Bestandteil der Anforderungen der Motorenhersteller, so dass Messwerte vorliegen sollten.

Die Messung der **aromatischen Kohlenwasserstoffe** (BTEX) sollte Bestandteil einer jährlichen erweiterten Gasanalyse sein, was keinen prinzipiellen Mehraufwand bedeutet.

Die gelegentlich diskutierte Überwachung hinsichtlich des **Bakterieneintrages** mit dem Biogas wird weder national noch international gefordert. Es wird nur darauf hingewiesen, dass Filter regelmäßig zu überprüfen und zu warten sind.

4. Auswirkungen auf Gasaufbereitungsanlagen

Die veränderten bzw. sich perspektivisch möglicherweise ändernden Anforderungen an die Gasbeschaffenheit können Auswirkungen auf einzelne Aufbereitungsprozesse haben.

1. BrennwertEinstellung

Hinsichtlich der Notwendigkeit von Anlagen zur Brennwertkonditionierung ist für Erdgas H auch in den nächsten Jahren kein Bedarf erkennbar. Es werden aktuell zwar einige exotische LNG diskutiert, falls notwendig erfolgt die notwendige Konditionierung aber am Einspeisepunkt des Gases. Bei LNG wäre dies im Bereich der Entladeterminals. Für Biogasanlagen zeichnet sich zur LPG-Dosierung die Alternative Brennwertverfolgung ab (Bsp. SmartSim). Dazu liegen erste Erfahrungen von Netzbetreibern vor, so dass Einsatzmöglichkeiten und Kosten abgeschätzt werden können. Hinsichtlich chemischer Probleme resultierend aus dem LPG-Einsatz (Geruchsüberdeckung bei Odorierung) wird Gasversorgungsunternehmen empfohlen, den Einsatz solcher Simulationssoftware zu prüfen.

2. Gastrocknung

Die Anforderungen würden sich ausschließlich im Druckbereich oberhalb ca. 50 bar erhöhen. Der erlaubte Wassergehalt fällt von 50 auf 40 mg/m³. Dies ist allerdings ein Wert, den eine Standardgastrocknung ohne Probleme erreicht. In Regionalnetzen sind theoretisch höhere Wassergehalte zulässig, was die Standzeit von Trocknern an Erdgastankstellen senken würde. Allerdings wird auch der bisher schon zulässige Wert von 200 mg H₂O /m³ im Netz technisch bedingt nicht ausgereizt, so dass momentan auch hier keine Maßnahmen notwendig sind.

3. Entschwefelungsprozesse

Es ist auch langfristig nicht davon auszugehen, dass deutlich höhere Schwefelkonzentrationen aus der Förderung in das Netz gelangen. Der Grenzwert für die wichtigste der Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff, bleibt unverändert. Sollte dieser Grenzwert von 5 mg/m³ allerdings zunehmend ausgereizt werden, ist die Entwicklung in der Kupfer-Hausinstallation zu beobachten. Hinsichtlich von Kunden mit Entschwefelungseinheiten (Chemie, Brennstoffzellen) ist seitens der Gasversorger aus einer veränderten Normung heraus keine Reaktion erforderlich.

Es bleibt die Empfehlung, bei einspeisenden Biogasanlagen im eigenen Verantwortungsbereich Kenntnisse zu den Schwefelverbindungen zu gewinnen, die die Aufbereitung dieser Anlagen passieren (Mercaptane, Sulfide) und in das Erdgasnetz gelangen.

4. Sauerstoff

Sauerstoffentfernungsanlagen sind nach Biogasanlagen in der Region und wohl auch deutschlandweit bisher nicht in Betrieb. Die Forderung der 10 ppm O₂ im Erdgas bei Kontakt mit UGS sind machbar, aber technisch und finanziell aufwändig. Der Sauerstoff muss entweder bei hohen Temperaturen z.B. zu CO₂ umgewandelt werden oder katalytisch mit H₂ zu Wasser reagieren.

Die Messung der Sauerstoffkonzentration im Eingangsgas sollte inzwischen an allen UGS installiert sein. Im Zweifelsfall ist es technisch einfacher, den Kontakt mit

sauerstoffhaltigem Gas zu UGS zu minimieren bzw. ausreichend zu verdünnen, statt eine Sauerstoff-Entfernungsanlage installieren zu müssen.

5. Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt

Der Grenzwert von -2°C über den Druckbereich ist an sich nicht neu. Aber die Möglichkeiten der Regionalverteiler bei Problemen, konkret der Kondensation von Gasbestandteilen im Netz, einzugreifen sind sehr begrenzt. Es besteht die Möglichkeit, die Gastemperatur über Vorwärmer z.B. in GDRA zu erhöhen, um bei Druckreduzierungen deutliche Abkühlung des Gases zu vermeiden. Die Installation von Filtern muss nicht in jedem Fall wirksam sein, die Wirksamkeit hängt von den Druck- und Temperaturverhältnissen sowie der geometrischen Gestaltung des Filters ab. Ein solches Problem lässt sich grundsätzlich und langfristig nur über den Vorlieferanten lösen.

6. Siliziumverbindungen

Es ist noch offen, in wieweit hier eventuell eine neue Aufbereitungsaufgabe auf die Gasindustrie zukommt. Es steht fest, dass einzelne Anlagen Si-Verbindungen in das Gasnetz eintragen. Der Datenbestand ist zu erweitern, um relevante Anlagen zu identifizieren. Im Einzelfall könnte die Notwendigkeit bestehen, zusätzlich Si-Verbindungen an BGEA adsorptiv zu entfernen. Die Wahrscheinlichkeit ist an einspeisenden Klärgas- oder Deponiegasanlagen höher als an klassischen Biogasanlagen. Allerdings sind in eine Bewertung einer Si-Konzentration auch die Verdünnung des Biogases und die nachfolgenden Gas-Anwendungsprozesse einzubeziehen.

Die anderen im Text aufgeführten Komponenten wie CO_2 und H_2 sollen hinsichtlich ihrer Konzentration im Netz beobachtet werden, die Konzentrationen könnten in den nächsten Jahren ansteigen. Aktiveres Verhalten ist dagegen hinsichtlich der weiteren Komponenten aus dem Biogas erforderlich. Es sollten zu jeder Biogasanlage Kenntnisse hinsichtlich ihres Eintrages von Ammoniak, Chlor- und Fluorverbindungen in das Netz vorliegen.

5. Anforderungen der Motoren- (BHKW)-Hersteller

Rein formal ändern sich die Gaszusammensetzung und die Konzentration der Gasbegleitstoffe, der Motoren und BHKW ausgesetzt sind, nicht bzw. nicht relevant. Neu ist, dass für einzelne Gasbegleitstoffe Grenzwerte diskutiert werden, was bisher z.B. über die G 262 nicht der Fall war.

Bei Einsätzen im Gasnetz sind die Probleme von Motoren ungleich geringer gegenüber dem Einsatz in einem nicht aufbereiteten Biogas. Andererseits ermöglicht dies den Motorenherstellern, sensiblere Geräte mit höherem Wirkungsgrad und möglicherweise geringerem Wartungsaufwand einzusetzen. Dies führt dazu, dass auch in der Vergangenheit von einigen Herstellern niedrige Grenzwerte für Silizium, Chlor- und Fluorverbindungen sowie Ammoniak angesetzt wurden. Schwefel ist eine erstaunlich unkritische Komponente dagegen, bei Einhaltung der G 260 werden die Anforderungen der Gasmotorenherstellern bezüglich H_2S und Gesamtschwefel eingehalten.

Zu beachten ist die Methanzahl. Hier könnte es zukünftig zur Verteilung von Gasen mit geringerer Methanzahl kommen, gleichzeitig wird die Schwankungsbreite zunehmen. Allerdings weist nur ein geringer Teil der in Europa eintreffenden Gase eine Methanzahl < 70 auf. Beim dominierenden Erdgas aus Russland ist dies nicht der Fall.

Bei Einhaltung der in der DIN EN 16723-1 formulierten Werte und Kontrolle der darin definierten Parameter können die Anforderungen der Motorenhersteller weitgehend erfüllt werden, wobei hier von den höchsten definierten Anforderungen der Motorenherstellern ausgegangen wird.

Bezüglich Silizium werden Konzentrationen von < 1 bis 5 mg/m^3 definiert, so dass der oben beschriebene Grenzwert von 1 mg Si/m^3 im eingespeisten Biogas ausreichend ist. Hinsichtlich Ammoniak werden Anforderungen zwischen 2 mg/m^3 und $< 50 \text{ mg/m}^3$ gestellt, mit 10 mg/m^3 der DIN EN 16723-1 liegt man somit über der untersten Forderung. Messtechnisch ist dieser niedrigere Wert realisierbar, technisch im Netz ist ohnehin von einer zusätzlichen Verdünnung des Biogase auszugehen.

Die Konzentration der Chlorverbindungen sollte laut maximaler Herstellerforderung $< 2 \text{ mg/m}^3$ liegen. In der DIN 16723-1 ist dazu kein Wert definiert. Dieser Wert ist messtechnisch kontrollierbar und wird im Regelfall von Nawaroplanen erreicht. Bei Deponie- oder Klärgasen kann die Konzentration höher liegen.

Die in diesen Abschnitt benannt Komponenten bzw. Stoffgruppen sind im Rahmen der jährlichen Kontrollmessungen messbar, so dass dann bei Rückfragen der Motorenhersteller Daten vorliegen würden.

6. Zusammenfassung

Auf Grund der aktuell nicht vorgesehenen Verrechtlichung der international erarbeiteten DIN EN 16726 gelten auf absehbare Zeit die G 260 und G 262 mit den darin fixierten Grenzwerten weiter. Laufende Untersuchungen zur Erarbeitung eines wirtschaftlichen und vertraglichen Gasbeschaffenheitsbandes für den deutschen Gerätebestand werden 2017 abgeschlossen. Fristen für eine Überführung dieser Erkenntnisse in das Normenwerk liegen bisher aber nicht vor.

Im Rahmen der kontinuierlichen Überarbeitung der technischen Regeln des DVGW werden aber erste Anpassungen an die im europäischen Maßstab diskutierten Grenzwerte und Parameter erfolgen. Die bisher fixierten Komponenten und Stoffgruppen werden nicht zu gravierenden Veränderungen hinsichtlich der Überwachungs- und Qualitätspolitik im Erdgasbereich in Deutschland führen. Zwei Parameter sind weiter in Diskussion mit offenem Ausgang:

- Wobbeindex – Die Richtung einer europäischen Einigung ist momentan kaum absehbar, sowie
- der Grenzwert für Gesamtschwefel. Allerdings ist hier für Deutschland maximal ein höherer Grenzwert in Diskussion, was rein technisch wenig relevant ist.

Andere möglicherweise anstehende Veränderungen der Anforderungen an die Gasbeschaffenheit wie z.B. beim Wasser- oder Sauerstoffgehalt sind technisch ohne signifikanten Mehraufwand umsetzbar.

Interessanter stellt sich die Diskussion bei Qualitätsparametern für Biogas dar (EN 16723-1). Selbst wenn keine Verrechtlichung dieser Norm erfolgt, sind die aufgeführten Parameter sinnvoll und mit Grenzwerten besser untersetzt als die deutsche G 262. Die vorgeschlagenen Messzyklen an BGEA korrelieren weitgehend mit der G 269:

- kontinuierliche Messung von Gaszusammensetzung inklusive H₂ und CO₂, Wasser, Sauerstoff und H₂S
- jährliche Messung der Parameter Silizium gesamt, Ammoniak, Schwefel- Chlor- und Fluorgesamt sowie der Schwefelverbindungen einzeln
- häufigere Kontrolle des Schwefelgehaltes und der einzelnen Schwefelverbindungen
- nur bei Bedarf Messung von Aminen und (in sehr seltenen Fällen) des KW-Taupunktes auf Basis einer erweiterten Gasanalyse.

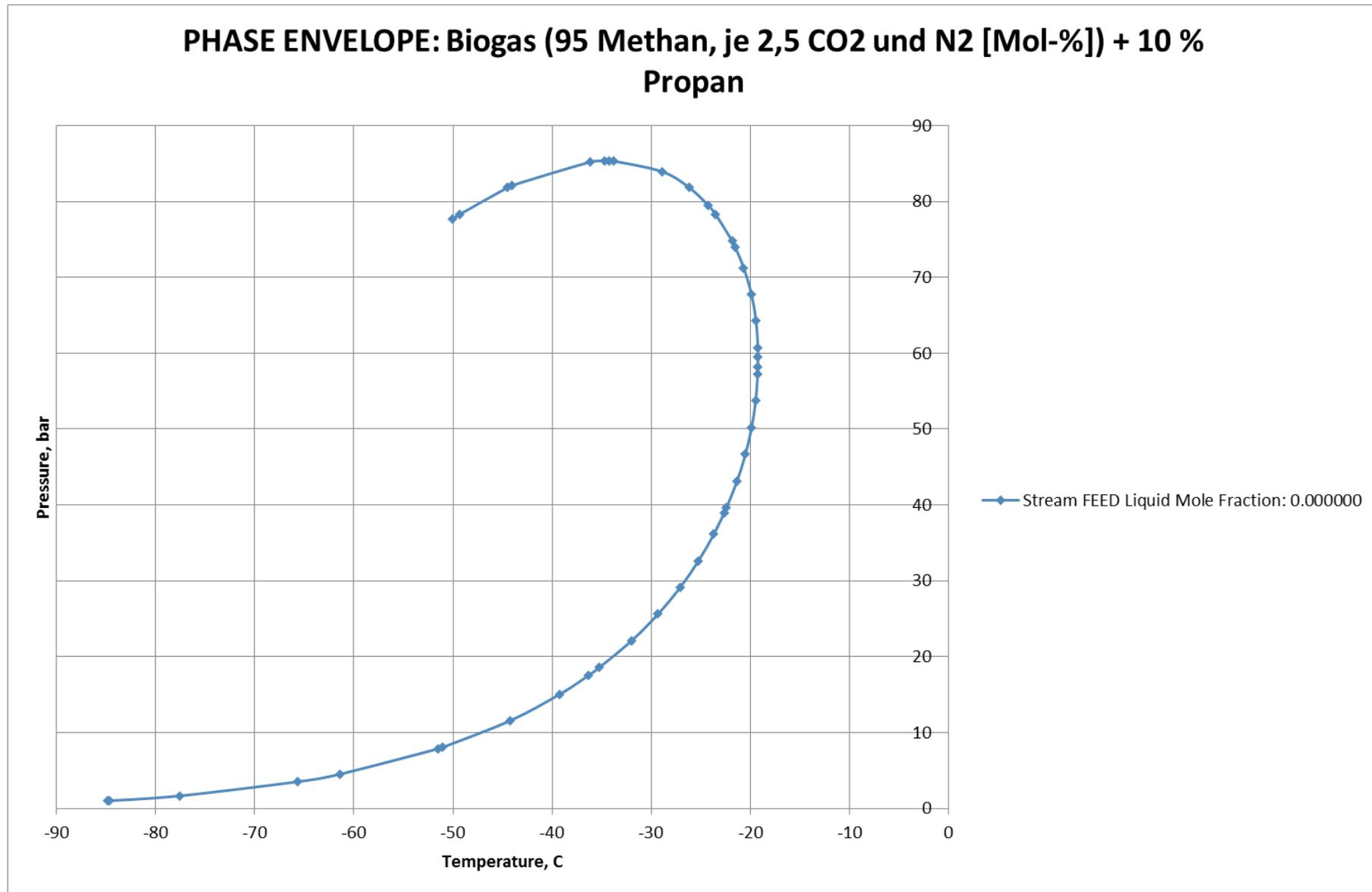
Die Forschungstätigkeiten des DVGW brachten hinsichtlich einzelner Gasbegleitstoffe neue Erkenntnisse. Der Schwefelwasserstoffgehalt sollte zur Minderung der Kupferpartikelbildung in der Hausinstallation idealerweise kleiner 1 mg/m³ sein. Der Einsatz von Flüssiggas zur Brennwerteinstellung von Biogas kann die Geruchswahrnehmung des Odoriermittels beeinflussen. Um dies auszuschließen, sollte die Geruchscharakteristik konsequent überwacht werden.

7. Literaturverzeichnis und zitierte Normen

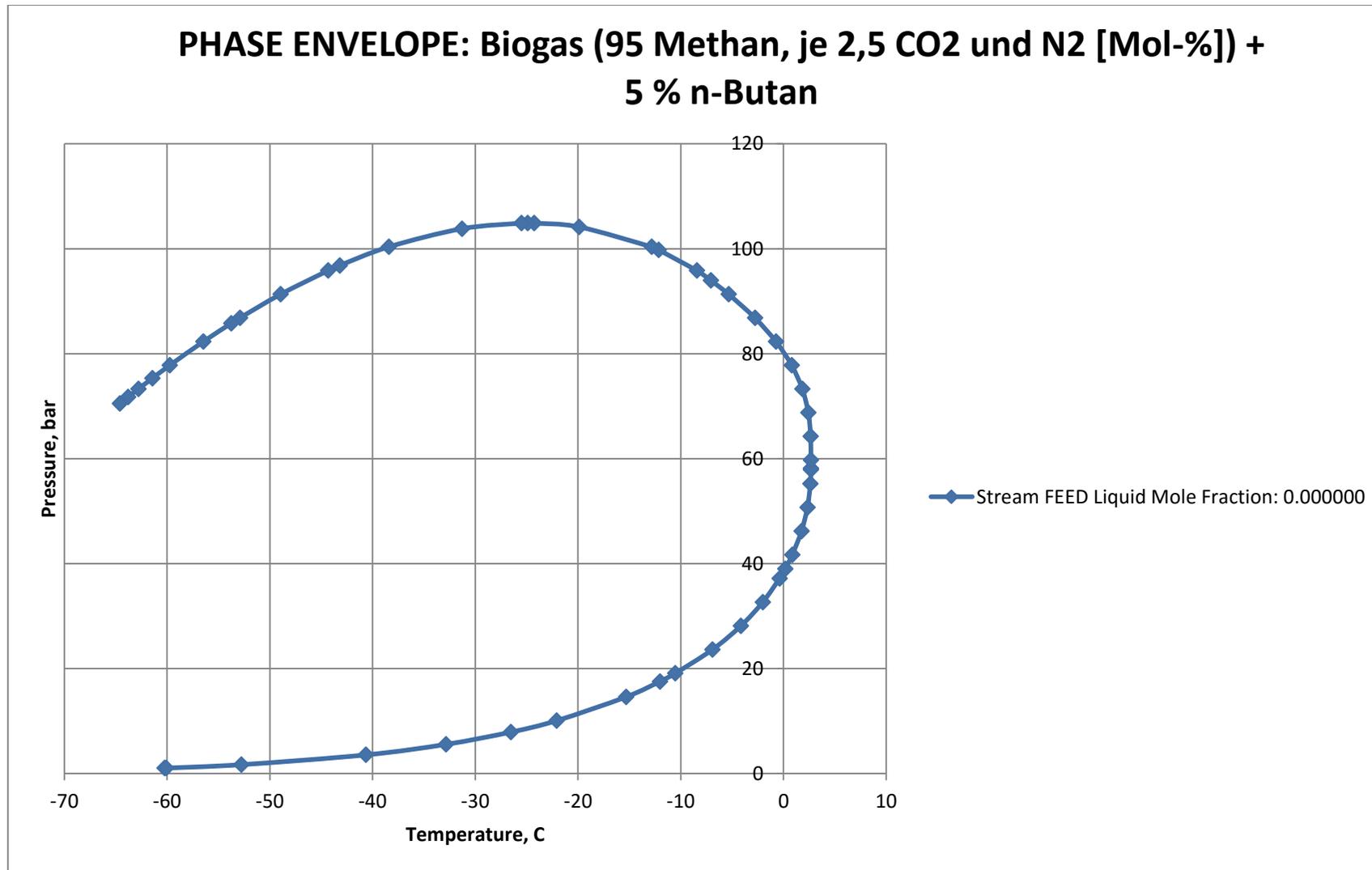
- 1 DVGW G 260 (A), Gasbeschaffenheit
- 2 DVGW G 262 (A), Nutzung von Gase aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung
- 3 DVGW G 264 (A), Erdgas und Bimethan als Kraftstoffe – Probenahme und Analyse
- 4 DVGW G 267 (M), Sauerstoffgehalt in Hochdrucknetzen
- 5 DVGW G 269 (M), Messung der Beschaffenheit regenerativ erzeugter Gase
- 6 DVGW G 280-1: Gasodorierung (A). (Juli 2012).
- 7 europa.eu. (07. Oktober 2016). Twenty ninth meeting of the european gas regulatory forum. von https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/29th_mf_conclusions_adopted.pdf abgerufen
- 8 *ec.europa.eu*. Von <https://ec.europa.eu/energy/en/events/madrid-forum> abgerufen (11/2016)
- 9 U.Lubenau, H. Schreck; M.Frieß: Messung des Kohlenwasserstoffkondensationspunktes - Praxiserfahrungen und Laboruntersuchungen; *gwf_Gas/Erdgas* S 318-323, 05/2014
- 10 EN ISO 13443:2005 Erdgas – Standardbezugsbedingungen
- 11 EN ISO 18453:2005 Erdgas – Beziehung zwischen Wassergehalt und Taupunkt
- 12 EN ISO 16723-1:2016 Erdgas – Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 1: Festlegungen für Biomethan ins Erdgasnetz
- 13 EN ISO 16723-2:2014 Erdgas – Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 2: Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge
- 14 EN 16726:2015 Gasinfrastruktur – Beschaffenheit von Gas – Gruppe H

Anlagenverzeichnis

Anlage 1:	Phasenverhalten bei Zudosierung von 10 % Propan zu Biogas	1
Anlage 2:	Phasenverhalten bei Zudosierung von 5 % n-Butan zu Biogas	2



Anlage 1: Phasenverhalten bei Zudosierung von 10 % Propan zu Biogas



Anlage 2: Phasenverhalten bei Zudosierung von 5 % n-Butan zu Biogas