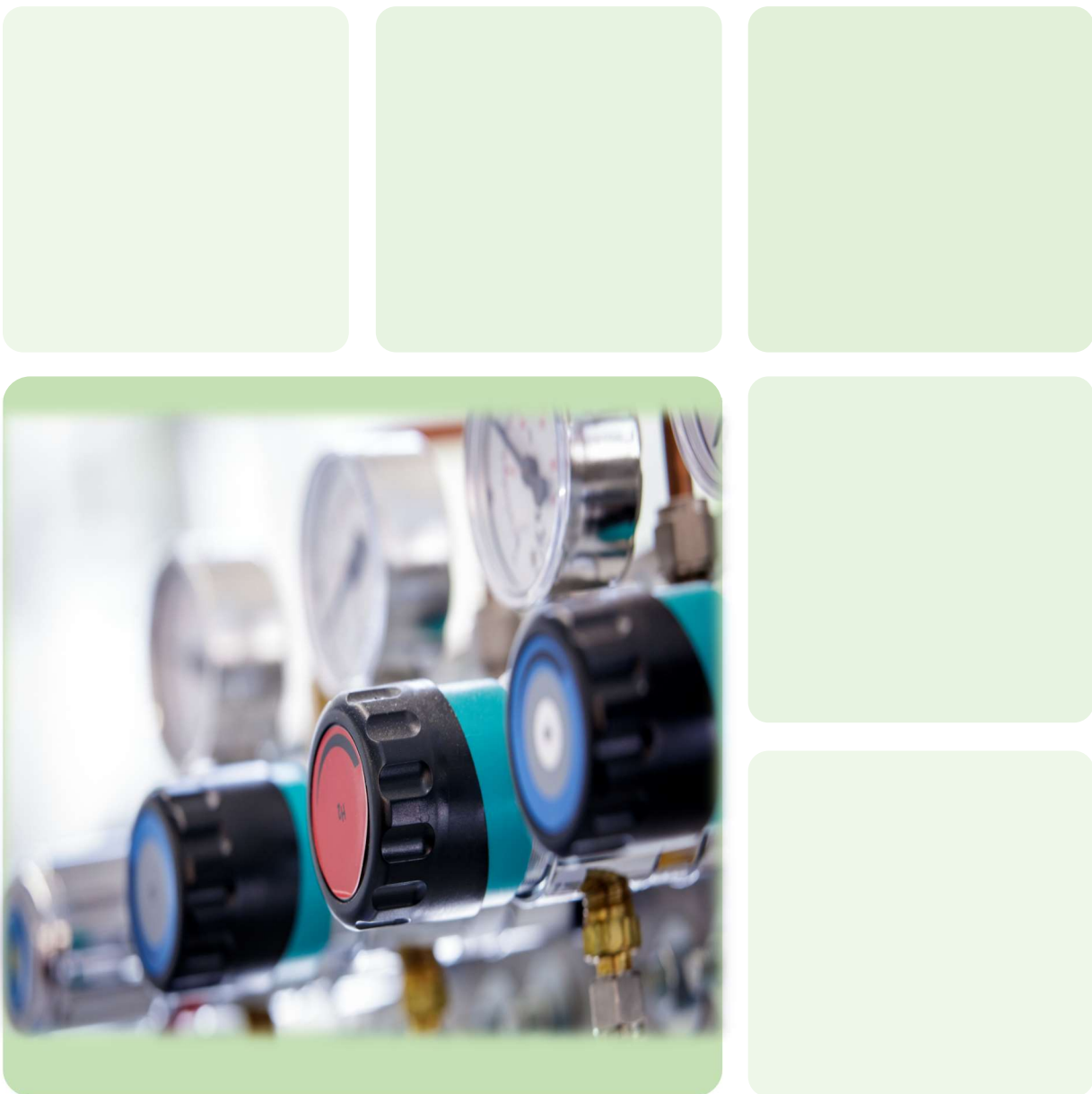


Wasserstoffqualitätsanforderungen

Anforderungen der ISO/DIS 14687 bzw. DIN EN 17124 an die verschiedenen Wasserstoffqualitäten und Auswirkungen hinsichtlich H₂- und H₂-Gemischtransport sowie resultierende Vermarktungs- und Einsatzmöglichkeiten für Gasversorger

Studie



Studie

Wasserstoffqualität

Erstellt im Auftrag von

Gaswirtschaftlicher Beirat

Durchführung

Udo Lubenau

Udo.Lubenau@dbi-gruppe.de

T +49 341 2457-160

Dr. Daniela Baumann

Daniela.Baumann@dbi-gruppe.de

T +49 341 2457-172

Kontakt

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg

Karl-Heine-Straße 109/111

D-04229 Leipzig

www.dbi-gruppe.de

Leipzig, den 20.11.2020

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	4
Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis	4
1 Einleitung	7
2 Darstellung der Unterschiede zwischen Erdgas- und Wasserstoffqualitätsanforderungen	8
2.1 Grenzwertvergleich	8
2.2 Herkunft der Verunreinigungen	13
3 Grenzen für den Einsatz von Wasserstoff	15
3.1 Grenzen der Wasserstoffverträglichkeit bei industriellen Anwendern	15
3.2 Regulatorische Grenzen	16
3.2.1 Zusatzgas	16
3.2.2 Wasserstoffverteilung	17
3.3 Technische Grenzen, Umstellung von Erdgasleitungen auf H ₂	17
3.3.1 Reinheitsanforderungen	17
3.3.2 Messung und Abrechnung	19
4 Erzielbare Reinheiten mit Trennverfahren – Zuordnung zu Applikationen	21
4.1 Möglichkeiten der Aufbereitung von Erdgas/H ₂ -Gemischen	21
4.2 Möglichkeiten der Feinreinigung von Wasserstoff	22
5 Zusammenfassung laufender Normierungsprozesse	24
6 Stand Messsysteme für die H ₂ -Reinheitsanalytik	25
6.1 OFCEAS – Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy	26
6.2 Cavity-Ring-Down-Spectroscopy (CRDS, [8])	26
6.3 Gaschromatographie	27
6.3.1 Gaschromatographie mit Plasmadetektoren (z.B. GC/PDHID; GC/BID)	27
6.3.2 GC mit Schwefel-Chemilumineszenz-Detektion (GC/SCD)	27
6.3.3 Thermodesorption-GC mit massenspektrometrischer Detektion (TD-GC/MS)	27
6.3.4 Ionen-Molekül-Reaktion-Massenspektrometrie (IMR/MS) [9]	27
6.3.5 Sonstige GC-Verfahren	28
6.4 Taupunktspiegel	28
6.5 Auswahl der Analysenmethoden	28
7 Zusammenfassung und Folgerungen hinsichtlich Vermarktungsmöglichkeiten	30
8 Literaturverzeichnis	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	THT-Konzentration im Ortsnetz eine Woche nach Umstellung, Dosierate 1,5 mg/m ³	19
Abbildung 2	THT-Konzentration im Ortsnetz 10 Monate nach Umstellung, Dosierate 0,9 mg/m ³	19
Abbildung 3	Adsorbereinheit, ca. 16 bar, mobil (Quelle DBI)	24

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung der Qualitätsanforderungen für Erdgas/Biogas (16723-2 [3]) und Wasserstoff als Kraftstoff (17124 [2])., Maximalwerte bei Verunreinigungen	9
Tabelle 2: Qualitätsanforderungen nach ISO/DIS 14687 an Wasserstoff des Typs I, Qualität E (stationäre PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen) [1].	11
Tabelle 3: Qualitätsanforderungen aus ISO/DIS 14687 - Kraftstoffspezifikation für Anwendungen ohne PEM-Brennstoffzellen [1].	12
Tabelle 4: Mögliche Verunreinigungen, bezogen auf deren Quelle [2].	14
Tabelle 5: Aussagen der Industrie zu Wasserstoffanteilen im Erdgas [10].	16
Tabelle 6: Vergleich der Wasserstoff-Trennverfahren, Quelle [10]	22
Tabelle 7: mögliche Komponenten aus Rohrleitungssystemen und Möglichkeiten der Entfernung.	23
Tabelle 8: mögliche Analysenmethoden zur vollständigen Abdeckung der in der DIN EN 17124 geforderten Parameter.	29

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

GC	Gaschromatograph
Gruppe A	Wasserstoffqualität ≥98 Vol.-%
Gruppe D	Wasserstoffqualität ≥99,97 Vol.-%
LNG	Liquified Natural gas
NMKW	Nichtmethankohlenwasserstoffe (alles ab Ethan, Verdichteröle, TEG)
Pd	Palladium (Membranmaterial als Legierung)
PGC	Prozessgaschromatograph
PEM	Protonenaustauschmembran (-brennstoffzelle)
ppm	parts per million (Konzentrationsangabe)
TRL	Technology Readiness Level
UGS	Untergrundgasspeicher

1 Einleitung

Es existieren bezüglich des Einsatzes von Wasserstoff als Kraftstoff und für PEM-Brennstoffzellen Qualitätsanforderungen, die deutlich über Anforderungen an Erdgas hinausgehen. In Abhängigkeit von der vorgesehenen Anwendung (z.B. Brenner, Kraftstoff, Energieerzeugung) variieren die Anforderungen aus der ISO 14687-2 (Hydrogen fuel quality — Product specification) bzw. DIN 17124 (Wasserstoff als Kraftstoff – Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge), sind aber dennoch im Vergleich zu Erdgas bei Spurenkomponenten deutlich höher.

Der DVGW e.V. hat auf die Herausforderung Wasserstoff reagiert und das Arbeitsblatt DVGW G 260 (A) überarbeitet und im September 2020 als Entwurf vorgelegt. Wasserstoff wurde neben der schon möglichen Einspeisung als Zusatzgas als weiteres Grundgas aufgenommen, eine neue 5. Gasfamilie („Wasserstoff“) eingeführt. Die Einspruchsfrist zum Arbeitsblatt endet am 15.12.2020, so dass 2021 eine neue DVGW G 260 (A) mit Reinheitsangaben zu Wasserstoff vorliegen wird.

In diesem Arbeitsblatt wurde diese 5. Gasfamilie in zwei Qualitäten neu aufgenommen, die Nomenklatur richtet sich nach der ISO 14687:2019. Die Qualität Grade A (bzw. Gruppe A) ist ein Wasserstoff der Reinheit ≥ 98 % Mol.-%, die Qualität Grade D (Gruppe D) erfordert eine Reinheit von 99.97 Mol.-% bei Vorgabe sehr kleiner Konzentrationen an Gasbegleitstoffen.

Da die Gasindustrie perspektivisch als Vertreiber von Wasserstoff und Erdgas-Wasserstoffgemischen anzusehen ist und die sich ergebenden Möglichkeiten in Geschäftsmodelle integriert werden sollen, stellt sich die Frage nach Grenzen und Möglichkeiten für Gasversorger anhand dieser Anforderungen. Es ist zu klären, in welchen Fällen Gasversorger diese Anforderungen erfüllen können und müssen und was davon mit dem bestehenden Leitungsnetz möglich ist. Daraus lassen sich langfristige Strategieempfehlungen ableiten. Diese Strategien müssen in den nächsten Jahren mittelfristig entwickelt und umgesetzt werden, da mit einer solchen langfristigen Strategie deutliche Kostensenkungen beim Übergang zum Wasserstoffeinsatz möglich sind.

Weiterhin ist zu betrachten, welche Möglichkeiten und Anforderungen sich auf Basis dieser Normen aus dem Transport von Wasserstoff mit dem Erdgas ergeben. Die Abtrennung von Wasserstoff ist technisch möglich, offen ist, welche Endreinheit auf welchem Weg erreicht werden kann. Außerdem soll kurz zusammengefasst werden, welche Anforderungen sich an die Messtechnik ergeben und welche Systeme diese Anforderungen erfüllen.

2 Darstellung der Unterschiede zwischen Erdgas- und Wasserstoffqualitätsanforderungen

2.1 Grenzwertvergleich

Die Qualitätsanforderungen, die bezüglich des Einsatzes von Wasserstoff als Kraftstoff und für Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellen-Anwendungen bestehen, sind ursprünglich in der ISO/DIS 14687 [1] und der DIN EN 17124 [2] geregelt und gehen deutlich über die Anforderungen an Erdgas hinaus. Dies liegt vor allem darin begründet, dass selbst äußerst geringe Mengen an Verunreinigungen im ppm (parts per million) und im ppb (part per billion) Bereich einen großen Schaden an Brennstoffzellen verursachen.

Generell sind in den verschiedenen Normen einschließlich der G 260 sehr verschiedene Einheiten aufgeführt, die zum Teil den schnellen Überblick erschweren. Folgende Umrechnung kann helfen:

$$1 \text{ Mol-\% (= ungefähr 1 Vol.-%) = 10.000 ppm = 10.000 } \mu\text{mol/mol}$$

Beispiele:

100 $\mu\text{mol/mol}$ Methan entspricht 100 ppm = 0,01 Mol.-% Methan

0,004 $\mu\text{mol/mol}$ Gesamtschwefel entspricht 0,004 ppm S ges. (wären 0,006 mg/m^3 H_2S !)

Erdgas und Biogas, sowie Mischungen aus beiden, müssen den Anforderungen der DIN EN 16723-2 [3] entsprechen, um als Kraftstoff in den Verkehr gebracht werden zu dürfen. Eine Übersicht über die wichtigsten Grenzwerte aus den genannten Normen sowie dem Entwurf der G 260/2020 ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es ist anzumerken, dass sich die Grenzwerte für Wasserstoff auf einen Typ von Brennstoffzellen beziehen. Es handelt sich dabei um PEM-Brennstoffzellen, deren Entwicklung im Vergleich zu anderen relativ weit fortgeschritten ist und die in den Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

Zur Klarstellung sind nachfolgend die Geltungsbereiche der verschiedenen Normen genannt:

ISO/DIS 14687 (2018)	Hydrogen fuel quality — Product specification Dieser internationale Standard spezifiziert die minimalen Anforderungen an Wasserstoff, welcher für die Nutzung in mobilen und stationären Anwendungen verteilt wird.
DIN EN 17124 (2019)	Wasserstoff als Kraftstoff – Produktfestlegung und Qualitätssicherung Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge

In der DIN EN 17124 ist somit der engere Rahmen für die Anwendung von Wasserstoff nur als Kraftstoff gesetzt.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Qualitätsanforderungen für Erdgas/Biogas (16723-2 [3]) und Wasserstoff als Kraftstoff (17124 [2])., Maximalwerte bei Verunreinigungen

Parameter	Erdgas 16723-2	DVGW G 260 (Entwurf) H ₂ , Gruppe A	DVGW G 260 (Entwurf) H ₂ , Gruppe D	H ₂ PEM-Anw. DIN EN 17124, ISO/DIS 14687 (Type I/II D)
Wasserstoff	≤ 2 %	≥ 98	≥ 99.97 %	99.97 %
Nicht H₂-Gase	-			300 µmol/mol
Wasser	-10/-20/-30°C ¹	200 bzw 50 mg/m ³	5 µmol/mol	5 µmol/mol
NMKW²	-	-	2 µmol/mol	2 µmol/mol
Methan	-		100 µmol/mol	100 µmol/mol
KW-Kondensationspunkt	-2°C bei 1 bis 70 bar	-2°C bei 1 bis 70 bar	-	--
Sauerstoff	1 Mol.-%	10 ppm / 1 Mol.-%	5 µmol/mol	5 µmol/mol
Helium	-		300 µmol/mol	300 µmol/mol
Stickstoff	-		300 µmol/mol	300 µmol/mol
Argon	-		300 µmol/mol	300 µmol/mol
Kohlendioxid	-	2,5 / 4 Mol.-%	2 µmol/mol	2 µmol/mol
Kohlenmonoxid	-	0,1 Mol.-%	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Gesamt-Schwefel	30 mg/m ³	10 mg/m ³ (mit Odorierung)	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol
H₂S, COS	5 mg/m ³			-
HCHO³	-		0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
HCOOH⁴	-		0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Ammoniak	10 mg/m ³		0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol
Halogenverbindungen	-		0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol
Nebel, Staub, Flüssigkeit	„de minimis“		1 mg/kg	1 mg/kg
Flüchtiges Gesamtsilizium	0,3 mgSi/m ³	0,3 oder 1,0 mgSi/m ³	-	-

Es existiert eine erhebliche Anzahl von Anmerkungen zu einzelnen Werten auch in der neuen G 260,

¹ Bei 20000 kPa, Einteilung in 3 Klassen – nationale Anpassung klimaabhängiger Grenzwerte

² NMKW – Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (beinhaltet auch die oxidierten organischen Verbindungen)

³ Formaldehyd

⁴ Ameisensäure (Methansäure)

was sich in einer Tabelle schwer darstellen lässt.

Es lassen sich anhand der Tabelle 1 einige Besonderheiten bzw. Anmerkungen erkennen:

- Die Anforderungen an die Wasserstoffqualität Gruppe A lehnt sich in den Begleitstoffen an die 2. Gasfamilie (Methanreiche Gase) an. Die geforderten Grenzwerte sind somit von der Verteilung von Erdgas bekannt. Entscheidend ist, dass der Wasserstoffgehalt von 98 Mol.-% einzuhalten ist.
- Ein Wasserstoffgehalt von 98 Mol.-% ist mit jedem der bekannten Herstellungsverfahren problemlos zu erreichen.
- Die Wasserstoff - Qualität Gruppe A reicht nicht aus, um Wasserstofftankstellen (für Versorgung von PEM-BZ-Fahrzeugen) normgerecht entsprechend DIN EN 16723 zu versorgen (rechte Spalte). Sollte dies geplant sein, wäre eine Aufbereitung des Wasserstoffs z.B. vor der Tankstelle notwendig.
- Bei Verteilung der Wasserstoffqualität Gruppe D ist eine Versorgung von Wasserstofftankstellen möglich. Die Anforderungen an die Wasserstoffqualität Gruppe D sind aber sehr hoch.
- Bei Verteilung der Qualität Gruppe D sind Parameter zu erfüllen, die bisher analytisch keine Rolle im Gasfach spielen, beispielsweise HCOOH (Ameisensäure) oder HCHO (Formaldehyd)
- Diese Anforderungen haben keine Auswirkungen auf die Zumischung von Wasserstoff zu Erdgas (Zusatzgas), für diesen Fall gelten die analytischen Anforderungen nicht. Es ist nicht notwendig, diesen hohen analytischen Aufwand bei der Herstellung von Erdgas/ H_2 -Gemischen zu betreiben. Hier gelten weiterhin die Anforderungen der PTB, eine Reinheit von 99,9 Mol.-% beim zugemischten Wasserstoff.
- Die Odorierung mit einem schwefelhaltigen Odoriermittel und nachfolgend Kontakt mit einer PEM-BZ ist nicht zulässig. Vor dieser wäre zu deodorieren bzw. zu entschwefeln.

Diese Entschwefelung erfolgt heutzutage bereits an Brennstoffzellen, Beispiel sind die in großer Stückzahl von Panasonic hergestellten Erdgas-Brennstoffzellen, die auch in Deutschland vertrieben werden.

Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Qualitätsanforderungen für den Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff mit PEM-Brennstoffzellen, beschreibt die ISO/DIS 14687 (2018, [1]) weitere Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff, bei denen die Qualitätsanforderungen weniger streng sind. Diese umfassen den Einsatz für Feuerungsanlagen, zur Strom- und Wärmeerzeugung sowie in Luft- und Raumfahrt.

Nachfolgende Tabelle kann für Gasversorger relevant sein, wenn spezielle Kunden mit einem Wasserstoff/Inertgasgemisch oder Wasserstoff/Methan-Gemisch versorgt werden können. Der zulässige Gehalt an Kohlenwasserstoffen ist jedoch erneut sehr begrenzt.

Allerdings zeigt diese Aufstellung, dass Methan nicht das primäre Problem der PEM-BZ ist, immerhin sind 5 Mol.-% an Methan erlaubt. Methan selbst zerstört die Brennstoffzelle nicht, das Problem liegt an den höheren Kohlenwasserstoffen. Dies eröffnet z.B. Möglichkeiten für eine Gasreinigung.

Auch für Umstellungsprozesse (UGS von Erdgas auf Wasserstoff) sind nachfolgend genannte Mischungen möglicherweise relevant, bis der Speicher auf Wasserstoff umgestellt ist.

Die für diese Kategorien geltenden Grenzwerte sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Qualitätsanforderungen nach ISO/DIS 14687 an Wasserstoff des Typs I, Qualität E (stationäre PEM-Brennstoffzellen-Anwendungen) [1].

Parameter	Typ I, E		
	Kat. 1	Kat. 2	Kat.3
Wasserstoff	> 50 %	> 50 %	> 99,9 %
Nicht-H₂-Gase	< 50 %	< 50%	< 0.1 %
Wasser	Keine Kondensation unter Umgebungsbedingungen		
NMKW	< 10 µmol/mol	< 2 µmol/mol	< 2 µmol/mol
Methan	< 5 %	< 1 %	< 100 µmol/mol
Sauerstoff	< 200 µmol/mol	< 200 µmol/mol	< 50 µmol/mol
Summe Stickstoff, Argon, Helium	< 50 %	< 50 %	< 0,1 %
Kohlendioxid	In „Nicht-H ₂ -Gase“ integriert		2 µmol/mol
Kohlenmonoxid	10 µmol/mol	10 µmol/mol	0.2 µmol/mol
Schwefel	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol	0,004 µmol/mol
HCHO	3,0 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
HCOOH	10 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Ammoniak	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol
Halogenverbindungen	0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol
Schwebstoffteilchen	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
Größe der Teilchen	< 75 µm	< 75 µm	< 75 µm

Dabei gilt folgende Einteilung:

Typ I, Qualität E, Kategorie 1: Wasserstoff basierter Kraftstoff; Hocheffizienz-/ Schwachstrom-Anwendungen

Typ I, Qualität E, Kategorie 2: Wasserstoff basierter Kraftstoff, Starkstrom-Anwendungen

Typ I, Qualität E, Kategorie 3: Gasförmiger Wasserstoff, Starkstrom-/Hocheffizienz-Anwendungen

Für Anwendungen ohne PEM-Brennstoffzellen gelten die in Tabelle 3 aufgeführten Anforderungen.

Tabelle 3: Qualitätsanforderungen aus ISO/DIS 14687 - Kraftstoffspezifikation für Anwendungen ohne PEM-Brennstoffzellen [1].

Parameter	Typ I, A	Typ I, B	Typ I, C	Typ II, C	Typ III
Wasserstoff	> 98,0 %	> 99,9 %	> 99,995%	> 99,995 %	> 99,995 %
Para-Wasserstoff	-	-	-	> 95,0 %	> 95,0 %
Nicht-H₂-Gase	20000 µmol/mol	1000 µmol/mol	50 µmol/mol	50 µmol/mol	
KW gesamt	<100 µmol/mol	Keine Kondensation unter Umgebungsbedingungen	Summe < 9 µmol/mol	Summe < 9 µmol/mol	
Wasser	Summe < 1,9 µmol/mol	Keine Kondensation unter Umgebungsbedingungen			
Stickstoff		400 µmol/mol			
Sauerstoff		100 µmol/mol			
Argon		Entfällt	Summe < 1 µmol/mol	Summe < 1 µmol/mol	
Helium	-	-	39 µmol/mol	39 µmol/mol	
Kohlendioxid	-	-	Summe < 1 µmol/mol	Summe < 1 µmol/mol	
Kohlenmonoxid	1 µmol/mol	-			
Quecksilber	-	0,004 µmol/mol			
Schwefel	2,0 µmol/mol	10 µmol/mol	-	-	
Schwebstoffteilchen	kein Staub, Sand, Dreck, Öl etc.	zwischen dem Lieferanten und dem Verbraucher abzustimmen			

Dabei gilt folgende Einteilung:

Typ I, Qualität A: gasförmiger Wasserstoff – interne Feuerungsanlagen zum Transport, städt./ind. Feuerungsanlagen (Boiler, Heizer etc.)

Typ I, Qualität B: gasförmiger Wasserstoff – ind. Kraftstoff für die Strom- und Wärmeerzeugung, außer PEM-Anwendungen

Typ I, Qualität C: gasförmiger Wasserstoff – Luft- und Raumfahrt Bodenunterstützung, außer PEM-Anwendungen

Typ II, Qualität C: Luft- und Raumfahrt Bord-Antrieb und -energiebedarf, Geländefahrzeuge

Typ III: slush, Luft- und Raumfahrt Bord-Antrieb

Tabelle 3 lässt erkennen, dass auch andere Typen von Brennstoffzellen mit einigen Komponenten aus dem Erdgas Probleme haben:

- Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen muss hier in allen Fällen $< 0,1$ Mol.-% (100 $\mu\text{mol/mol}$) sein. Das ist bei Leitungsumstellung realisierbar, Gemische fallen damit für die Versorgung dieser BZ heraus.
- Einzelne Brennstoffzellen sind robuster gegenüber Schwefelverbindungen, es sind durchaus 2 – 10 ppm erlaubt. Relevanz könnte dies bezüglich der Odorierung mit einem schwefelhaltigen Odoriermittel haben. Dies wäre zulässig, eine Entschwefelung vor diesen BZ nicht in jedem Fall notwendig.

Es stellt sich die Frage, aus welchem Grund sich aktuell in der Normung auf die PEM-BZ konzentriert wird. Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau, ein sehr flexibles Verhalten, gute Kaltstarteigenschaften und eine kompakte Bauform aus. Sie bietet damit neben dem Einsatz in der stationären Kraft-Wärme-Kopplung, in der unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV) und in der Notstromversorgung auch die notwendigen Voraussetzungen für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen und portablen Geräten wie zum Beispiel Mobiltelefone und Laptops. Damit ist sie hinsichtlich Entwicklungsstand und aktueller Anzahl führend im Bereich der Brennstoffzellen.

2.2 Herkunft der Verunreinigungen

Bei der Beurteilung der Wasserstoffqualität sollte auch die Wirkung der verschiedenen Verunreinigungen betrachtet werden. Hier stehen vor allem die starken Katalysatorgifte, wie Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Ameisensäure, die Schwefelverbindungen und die Halogenverbindungen hervor. Auch Ammoniak, Wasser, Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe und Schwebstoffteilchen schädigen die Brennstoffzelle nachhaltig. Die Inertgase und Methan hingegen erzeugen einen Leistungsabfall vor allem durch die Verdünnung des Wasserstoffs.

Je nach Produktions- und Aufreinigungsverfahren sowie Transportweg des Wasserstoffes, kann dieser unterschiedliche Verunreinigungen aufweisen. Bei der Dampf-Methan-Reformierung (Steam Methane Reforming – SMR) mit Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption – PSA) besteht die Wahrscheinlichkeit, dass Stickstoff, Argon, Methan und Kohlenmonoxid ins Gas gelangen. Die Elektrolyse hingegen kann zu erhöhten Sauerstoff- und Wassergehalten führen. Eine Auflistung der möglichen Verunreinigungen für die üblichen Verfahren ist in Tabelle 4 zu sehen.

Unabhängig von der Tabelle muss die Rolle der Untergrundgasspeicher betrachtet werden. Die UGS sind mit Erdgas gefüllt und werden langfristig auf Wasserstoff umgestellt. Es wird eher die Ausnahme sein, dass neue Speicher z.B. einzelne Kavernen) direkt mit Wasserstoff befüllt werden können. Die Speicher aber sind ein entscheidender Baustein der Argumentation der Gasindustrie, da nur auf diesem Wege sehr große Volumina „grüner“ Energie gespeichert werden können.

Die Erfahrungen mit der Umstellung aus der Stadtgaszeit auf Erdgas zeigen, dass über Jahre hinweg Restgas im neuen Gas nachweisbar ist. Es wird einige Jahre dauern, bis Wasserstoff der Qualität Gruppe A geliefert werden kann.

Die Speicherbetreiber sind deshalb momentan dabei, Strategien für die Umstellung zu entwickeln. Eine stufenweise Umstellung auf 10 – 20 Vol.-% wird der Anfang sein. Über Mischungen, stufenweise Umstellung einzelner Kavernen oder auch eine Gasaufbereitung am Speicher wird die Gasqualität beeinflusst werden. Eine enge Abstimmung zwischen Speicherbetreiber, angebundene

FNB und den VNB ist unumgänglich.

Tabelle 4: Mögliche Verunreinigungen, bezogen auf deren Quelle [2].

Verfahren		mögliche Verunreinigungen	sehr unwahrscheinliche Verunreinigungen
Dampf-Methan-Reformierung	Produktion	N ₂ , Ar ⁵ , CH ₄ , CO	O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, He, S, NH ₃ , NMKW, HCOOH, Halogene
Alkalische Elektrolyse		O ₂ , H ₂ O	N ₂ , Ar, CO ₂ , CO, CH ₄ , He, S, NH ₃ , NMKW, HCHO, HCOOH, Halogene
PEM-Elektrolyse		O ₂ , H ₂ O	N ₂ , Ar, CO ₂ , CO, CH ₄ , He, S, NH ₃ , NMKW, HCHO, HCOOH, Halogene
Rohrleitungen	Transport	N ₂ , O ₂	CO ₂ , H ₂ O, CO, CH ₄ , He, S, NH ₃ , NMKW, HCHO, HCOOH, Halogene
Abfüllstationen/Druckbehälter-Anhänger		N ₂ , O ₂ , Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen	CO ₂ , H ₂ O, CO, CH ₄ , He, S, NH ₃ , HCHO, HCOOH, Halogene
Wasserstofftankstelle (HRS)		während der Risikobeurteilung der H ₂ -Tankstelle zu bestimmen	
spezielle Betriebsvorgänge (Spülen, Intertisieren, Reinigen, etc.)		N ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , KW, Halogene	CO, CH ₄ , He, S, NH ₃ , HCHO, HCOOH

Eine Risikobeurteilung mit der Betrachtung aller Stationen, die der Wasserstoff bis zu seinem Einsatzpunkt durchläuft, gibt die notwendigen Hinweise auf zu erwartende Verunreinigungen. Ein ausführliches Beispiel hierfür kann im Anhang C der DIN EN 17124 eingesehen werden [2].

Im Verantwortungsbereich der Gasversorger liegt der Punkt Rohrleitungen. Dazu werden in Kapitel 3 ausführlichere Ausführungen gemacht. Von Relevanz in diesem Punkt sind das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Rohrleitungsmaterialien sowie das Alter und Material dieser.

⁵ Im Fall des autothermischen Reformierungsverfahrens (ATR)

3 Grenzen für den Einsatz von Wasserstoff

3.1 Grenzen der Wasserstoffverträglichkeit bei industriellen Anwendern

Neben den Tankstellen und den stationären Brennstoffzellen wird verstärkt ein weiterer industrieller Markt diskutiert. Industrielle Kunden wie die Zement-, Kalk- oder Stahlindustrie stehen vor dem Problem der notwendigen Minderung der CO₂-Emissionen aus Kostengründen. Weitere Industrieunternehmen innerhalb von Lieferketten stehen unter dem Druck ihrer Kunden, die von ihren Zulieferern eine CO₂-emissionsfreie Produktion fordern. Industrieunternehmen sind somit an einer Senkung der CO₂-Emissionen stark interessiert, gleichzeitig stört der Wasserstoffgehalt den Produktionsprozess nicht unbedingt. Brenner können angepasst werden.

Zur Bewertung möglicher Grenzen bezüglich der Wasserstoffverträglichkeit ist eine Betrachtung des Transport- und Verteilnetzes einschließlich der damit verbundenen Anlagen sowie eine Betrachtung der Anwendungsfälle notwendig.

Im DVGW-Projekt „Wasserstofftoleranz der Erdgasinfrastruktur inklusive aller assoziierten Anlagen“ (G 1-02-12) vom Februar 2014 [47] erfolgte Aussagen zur Wasserstofftoleranz, die sich letztendlich in den Formulierungen der DIN EN 16726 wiederfinden (siehe Kapitel 2). Kritisch - schon im Bereich bis zu einer Zumischung von 10 Vol.-% Wasserstoff zum Erdgas - sind u.a. Gasturbinen, Speicher (UGS), Großbrenner und Erdgasfahrzeuge. Es bestehen erhebliche Kenntnislücken, z.B. bei Gasmotoren und BHKW.

Es werden vorrangig potenzielle Probleme beim Produkt, weniger in der Anlagentechnik gesehen. Allerdings können viele Betreiber die Verträglichkeitsgrenze ihrer Anlagen nicht einschätzen. Auch die Anlagenbauer konnten hier nicht weiterhelfen. Rund 41 % der Befragten befürchtete keinen Einfluss von Wasserstoff auf das Produkt, während 32 % einen grundsätzlichen Einfluss formulierten. Schwankungen des Wasserstoffgehaltes werden noch kritischer gesehen (von ca. 46 %). Im Falle einer Wasserstoffeinspeisung von bis zu 1 Vol.-% sahen bereits 11,8 % der Befragten die Notwendigkeit eine Wasserstoffentfernung. Generell ist festzuhalten, dass große Unsicherheit besteht und belastbare Untersuchungen fehlen.

In der Tabelle 5 sind aktualisiert die Aussagen der verschiedenen Industriezweige zusammengefasst.

Tabelle 5: Aussagen der Industrie zu Wasserstoffanteilen im Erdgas [10].

Branche	Grenzen	Bemerkungen
Glas	$\leq 0,1$ Vol.-% H ₂ kein Problem,	mehr könnte möglich sein – offen, feuerungstechnische Bedenken
Stahl (Wärmebehandlung) und Nichteisenmetalle	variabel; Grenze nutzungsabhängig	H ₂ -Reste könnten mit dem Produktgefüge wechselwirken
Chemie (Stoffliche Nutzung)	um ≤ 1 Vol.-% H ₂ möglicherweise nötig	Problem liegt hier eher bei Veränderung der Volumen- und Masseströme (Produktivität)
Holzindustrie	unkritisch	Erdgas für Kesself Feuerungen (Dampf und Wärme)
Papierindustrie	unkritisch	
Recycling	unkritisch	
Lebensmittel	unkritisch	
Chemie/Petrochemie/ Pharma	unkritisch	
Stahl (z.B. Schutzgase)	unkritisch	
Baustoffe, Keramik	variabel	Nicht generalisiert zu betrachten

Die Unsicherheiten der Anwender zeigen sich auch im internationalen Vergleich. In Frankreich wurden im Rahmen eines Zumschprojektes eine Grenze für ein Glaswerk von 1 Vol.-% definiert statt der in Deutschland genannten 0,1 Vol.-%. Generell ist in den nächsten Jahren mit Präzisierungen zu rechnen.

Gasversorgern wird empfohlen, frühzeitig die Kunden auf die Möglichkeit der Wasserstoffzumischung oder-lieferung anzusprechen.

3.2 Regulatorische Grenzen

Mit dem neuen DVGW-Arbeitsblatt G 260 ab 2021 werden Grenzen für die Zumischung und Reinheit genannt:

3.2.1 Zusatzgas

Es existiert eine Limitierung der Wasserstoffzumischung auf Grund

- technischer Eignung (Beispiel Erdgastankstellen, UGS) und
- brenntechnischer Kenndaten.

Im Anhang D der G 260 sind Grenzen der Zumischung auf Grund der Unterschreitung der relativen Dichte ab 10 Vol.-% H₂ (Erdgas Russland H) und der Methanzahl ab 20 Vol.-% (Erdgas aus Dänemark H) dargestellt. Die 10 %-Grenze kann durch eine positive Prüfung überbrückt werden, so dass eine 20 %-Zumischung aktuell denkbar und über die G 260 gedeckt ist.

Höhere Zumischung sind momentan nicht zu erwarten, da neben der relativen Dichte und der

Methanzahl auch Veränderungen des Wobbe-Index für H-Gase zu stark würden. Somit sind Mischungen Erdgas / Wasserstoff mit Wasserstoffanteilen über 20 Vol.-% momentan nicht im Geltungsbereich der G 260 (öffentliche Gasversorgung) einsetzbar.

3.2.2 Wasserstoffverteilung

Entsprechend dem DVGW-Regelwerk können in der öffentlichen Gasversorgung momentan nur die Qualitäten Gruppe A ($\geq 98 \text{ H}_2$) und Gruppe D mit $\geq 99,97 \text{ Mol.-% H}_2$ verteilt werden.

Damit existieren scharfe obere und untere Grenzen für die Nutzung von Wasserstoff im Rahmen des DVGW-Regelwerkes. Bei Wasserstoffanteilen im Bereich von $20 \% \leq x \leq 98 \%$ greift dieses nicht.

Außerhalb dieses DVGW-Regelwerkes sind andere Mischungen möglich. Beispielhaft sei das Projekt der Gasunie genannt. Diese hat in den Niederlanden 12,4 km Pipeline umgestellt, die typische Gaszusammensetzung in dieser beträgt jetzt 70 Vol.-% Wasserstoff und 30 % CH_4 . Lieferant ist die Chemieindustrie (DOW), Abnehmer ein anderer Chemiebetrieb (YARA).

3.3 Technische Grenzen, Umstellung von Erdgasleitungen auf H_2

Es existieren Grenzen des Wasserstoffgehaltes aus messtechnischer Sicht (Messung und Abrechnung) sowie aus Sicht der Qualitätsbewertung.

Grenzen resultierend aus Messung und Abrechnungen sollen hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

3.3.1 Reinheitsanforderungen

Um Wasserstoff von der Produktion zu seinem Einsatzort transportieren zu können, ist ein Leitungsnetz notwendig. Eine Umwidmung der vorhandenen Erdgas-Infrastruktur und deren Einbindung in das Wasserstoffnetz ermöglichen in kurzer Zeit eine ressourcenschonende Verteilung des Wasserstoffs.

Inwiefern bestehende Erdgasleitungen auf den Transport von Wasserstoff umgestellt werden können und welche Auswirkungen dies auf die Wasserstoffqualität am Einsatzort hat, ist noch unklar.

Konkret betrifft dies ausschließlich die Verteilung der Wasserstoffqualität der Gruppe D, 99,97 Vol.-% Wasserstoff. Das Rohrmaterial hat im Laufe seines Einsatzes eine Vielzahl von Komponenten gesehen, die im Rohr fest oder flüssig vorliegen oder aber adsorbiert sind.

Eine Recherche zeigte, dass Adsorption am Rohrmaterial wurde bisher nur unter sehr ausgewählten Gesichtspunkten untersucht wurde:

- **Odorierung:** Es treten in Abhängigkeit vom Material und vom Odoriermittel Verluste nach der Injektion des Odoriermittels auf. Diese werden der Adsorption zugeschrieben, eine chemische Umwandlung ist ebenfalls möglich. Bei Odoriermittelumstellungen dauert es einige Tage bis Wochen, bis das alte Odoriermittel nicht mehr messbar ist. In einigen Netzen wurde noch nach Monaten das alte Odoriermittel in Spuren nachgewiesen.
- **Höhere Kohlenwasserstoffe kondensieren bei Überschreitung des Kohlenwasserstofftaupunktes im Netz.** Je nach Dampfdruck und sich verändernder Gasbeschaffenheit verdampfen die Kohlenwasserstoffe wieder. In einer Pipeline können sich

Kondensate aus dem Erdgas oder auch Verdichteröle abgelagert haben, die in den Wasserstoff übergehen würden.

- Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde untersucht, wie weit Triethylenglykol (TEG) sich im Hochdrucknetz ausbreiten kann. Es wurden Entfernungen > 200 km ermittelt bei Konzentrationen um 2 mg/m^3 .
- Es liegen Kenntnisse zur Ad- und Desorption von Wasser an Rohrleitungen vor. In den USA wurden Tag-Nacht-Unterschiede von 4 mg/m^3 Wasser gemessen, die auf Adsorption in der Nacht wegen geringer Gastemperaturen zurückgeführt wurden.
- Naphthalin aus der Stadtgaszeit, welches bis maximal 1992/93 in Gasnetze eingetragen wurde, ist in Spuren in den betroffenen Leitungen auch heute nach über 20 Jahren noch nachweisbar.
- Nach Leitungsausbau und bei Entsorgung sind in den Rohren teilweise erhöhte Schwefel- oder Benzenwerte nachweisbar.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Desorption einzelner Verbindungen über mehrerer Jahre erfolgte. Dies betraf Hochdruck-Stahlleitungen. Bei Wasserstoff Gruppe A (98 Mol.-% H_2) ist dies vollkommen unkritisch. Bei Wasserstoff Gruppe D dagegen darf die Konzentration an Kohlenwasserstoffen (neben Methan) 2 ppm nicht überschreiten (Tabelle 1). Solche Konzentrationen wurden (auch nach Molchungen) nachweislich überschritten.

Es ist nach jetzigem Kenntnisstand davon auszugehen, dass die H_2 Qualität Gruppe D nicht auf Anhieb in alten Leitungen verteilt werden kann. Diese Unsicherheit betrifft somit die direkte Versorgung von Wasserstoff-Tankstellen über Altleitungen.

Letztendlich ist die Wissenslage in diesem Gebiet dünn. Es gibt keine Kenntnisse über den Zeitverlauf eines solchen Desorptionsprozesses, wie stark neben den Kohlenwasserstoffen die Schwefelverbindungen auftreten werden und welche Abhängigkeit von den Transportbedingungen (Druck, Temperatur, Gasfluss) besteht.

Dies soll Gegenstand des im Januar 2021 startenden Projektes „Energiepark Bad Lauchstädt – EnergieparkBL“ einem Verbundvorhaben im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms, Programmteil „Reallabor der Energiewende“ des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie sein. Im Rahmen dieses Projektes wird untersucht, inwiefern Erdgas basierte Rückstände in den Leitungen in den Wasserstoff übergehen und um welche Komponenten es sich dabei handelt. In Frage kommen an dieser Stelle vor allem Kohlenwasserstoff-Ablagerungen sowie Rückstände aus der Odorierung, wie tert-Butylmerkaptan (TBM) und Tetrahydrothiophen (THT). In diesem Fall handelt es sich um eine längere Hochdruckpipeline (> 20 km), in der vor dem Erdgas auch odorisiertes Stadtgas transportiert wurde. Vollkommen unklar ist, ob und wann der sehr harte Schwefelgrenzwert von $0,006 \text{ mg/m}^3$ unterschritten wird. Ergebnisse aus dem Projekt werden für das Jahr 2023 erwartet.

In PE-Rohren und damit in eher geringen Druckbereichen kann sich die Sachlage anders darstellen. Aus Odoriermittelumstellungen ist bekannt, dass Ad- und Desorptionsprozesse schneller verlaufen, abhängig erneut vom Alter der Leitungen und der Art des verteilten Gases. Die nachfolgenden beiden Abbildungen zeigen Erfahrungen aus den letzten Jahren.

Mit THT odorisierte Netze wurden auf ein schwefelarmes Odoriermittel umgestellt, die Dosierate von THT drastisch abgesenkt. Nach einer Woche werden über die Dosierung hinaus noch $2\text{--}3 \text{ mg/m}^3$ THT (Abbildung 1) gemessen, nach 10 Monaten noch 1 mg/m^3 THT (Abbildung 2).

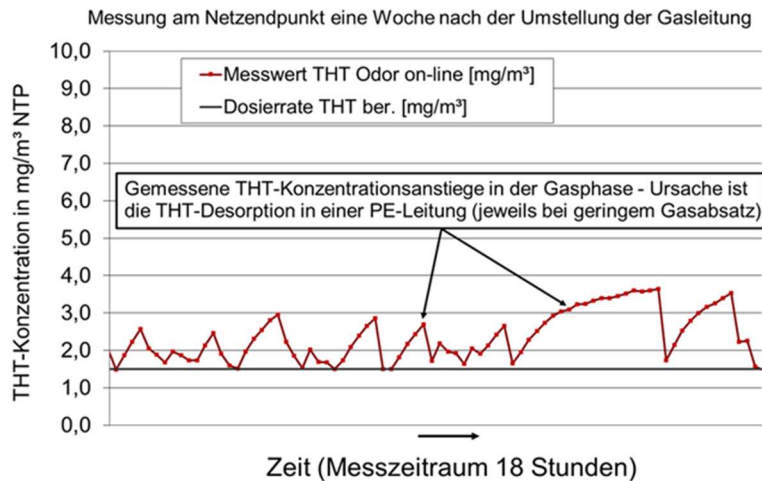


Abbildung 1 THT-Konzentration im Ortsnetz eine Woche nach Umstellung, Dosierate 1,5 mg/m^3

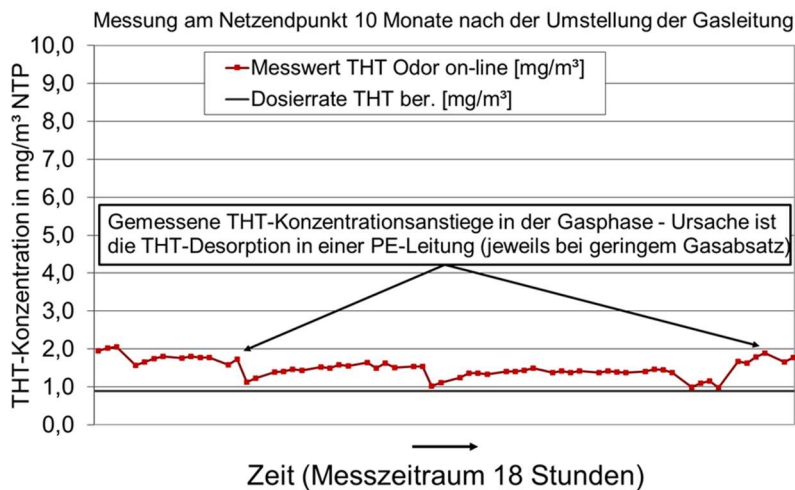


Abbildung 2 THT-Konzentration im Ortsnetz 10 Monate nach Umstellung, Dosierate 0,9 mg/m^3

Im Projekt H2Netz im Rahmen von HYPOS wurden dagegen sehr kurze Umstellzeiten bei den Odoriermitteln festgestellt. Es treten weniger Verschleppungen auf. Nachteilig ist, dass diese Netze im Regelfall nicht molchbar sind.

Auch zeigte sich, dass bei einigen Materialien im Neuzustand organische Komponenten aus dem Fertigungsprozess austraten. Bei PE nach mehreren Jahren Nutzung sollte dies kein Problem mehr darstellen.

3.3.2 Messung und Abrechnung

Bereits 2014 erfolgten erste Untersuchungen im Rahmen des DVGW (Projekt „Einfluss von Wasserstoff auf die Energiemessung und Abrechnung“), der Kenntnisstand wird laufend aktualisiert.

Die Messung von Erdgasen mit Zumischungen von bis zu 10 Vol.-% Wasserstoff ist für alle Zählertypen möglich (Herstellerangaben). Gerätehersteller sind zukünftig gefordert den genauen Anwendungsbereich ihrer Zähler im Hinblick auf die H_2 -Konzentration zu spezifizieren. Ab

Konzentrationen von 0,2 Vol.-% H_2 muss die Gasbeschaffenheitsmessung mit Geräten erfolgen, die für die H_2 -Konzentrationen zugelassen sind. PGC für einen H_2 -Anteil von 20 Vol.-% sind inzwischen verfügbar.

Brennwertrekonstruktionssysteme sind auf entsprechende H_2 -Konzentrationen zu erweitern. Versorger sollten dies für die eingesetzte Software prüfen.

Kritisch wären bei Brennwertabrechnungen eines Versorgungsgebietes Mehrseiteneinspeisungen. Falls nur eine Seite mit Wasserstoffzumischung erfolgt, andere aber nicht, kann der Brennwert im Netz die 2 %-Grenze leicht verletzen. Dazu genügt eine Zumischung von 3 Vol.-% Wasserstoff.

4 Erzielbare Reinheiten mit Trennverfahren – Zuordnung zu Applikationen

4.1 Möglichkeiten der Aufbereitung von Erdgas/H₂-Gemischen

Zur Fragestellung der möglichen Aufbereitung von Erdgas/Wasserstoff-Gemischen liegt ein Untersuchungsbericht G 201611 des DVGW e.V. vor, „Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen der Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff/Erdgasgemischen“ [10].

In diesem Projekt wurde untersucht, welche technischen Möglichkeiten der Wasserstoffabtrennung überhaupt bestehen und für welche Fälle diese einsetzbar wären. Wenn der Wasserstoff abgetrennt und nachfolgend genutzt werden soll, stehen formal nur zwei Verfahren auf höherem technischem Level zur Verfügung:

- Membranverfahren und
- Verflüssigung

Bei Gemischen mit 20 % Wasserstoff ist ein klassisches Adsorptionsverfahren nicht effektiv. Wasserstoff selbst wird nicht adsorbiert, sondern immer nur die anderen Verbindungen wie im vorliegenden Fall Methan. Wenn diese Verbindung wie im betrachteten Fall so deutlich überwiegt, werden Adsorber unökonomisch. In der Chemieindustrie erfolgt die adsorptive Reinigung erst ab einem Wasserstoffanteil von > 50 %.

Eine Verflüssigung mit Wasserstoffabtrennung ist nur sinnvoll, wenn gleichzeitig LNG z.B. zur Belieferung eines Kunden oder einer größeren Tankstelle notwendig ist. In der genannten Studie sind Kosten aufgeführt.

Damit verbleiben aktuell Membranverfahren, um Wasserstoff aus Erdgas abzutrennen. Die Materialvielfalt ist in diesem Bereich sehr hoch, so dass unterschiedliche Qualitäten hergestellt werden können. So würde eine (klassische) Polymermembran je nach Anlagenkonfiguration evtl. 90 % Wasserstoffreinheit erzeugen und anorganische Membranen bis zu 98% H₂. Membranen aus Palladiumlegierungen dagegen können Wasserstoff der Gruppe D (> 99,97 % erzeugen), sind aber empfindlicher und bezüglich des Einsatzes im Erdgas noch nicht untersucht.

Die Membrantechnologie an sich ist Stand der Technik (TRL 9), die Verfügbarkeit geeigneter Membranen liegt noch zurück. Eine erste Membran wird von EVONIK gemeinsam mit Linde aktuell beworben, ein großtechnischer Test fehlt aber noch.

Dieses Membran-„Vorprodukt“ mit z.B. 90 % Wasserstoff kann als letzten Verfahrensschritt dann in einen nachgeschalteten Adsorber geleitet werden, wenn höhere H₂-Reinheiten vom Kunden gewünscht sind.

Im Bericht sind auch Kosten in Abhängigkeit von der Anlagengröße geschätzt. Bei Separierung von 80 m³/h Wasserstoff wurde ein Kostenbereich von 3 – 6 €/kg H₂ angegeben, bei 3.000 m³/h sinken diese bereits auf 0,5 – 2 €/kg H₂. Die relativen Kosten sinken mit steigender Anlagengröße und abnehmenden Forderungen an die Wasserstoffreinheit.

Tabelle 6: Vergleich der Wasserstoff-Trennverfahren, Quelle [10]

	Membran	Adsorption
Druckbereich Feed (barg)	6 bis >100	bis >100
Signifikante Abhängigkeit des Prozesses von Gaszusammensetzung des Grundgases (L- oder H-Gas, Biogas)	nein	nein
Einstellung Rest H ₂ - möglich	ja	nein
Entschwefelung notwendig	Zum Teil (Pd-Membranen)	nein
Erreichbarer H ₂ -Reinheitsgrad	90 – 99,999 variabel	99,999
Restwasserstoff im Erdgas	Ja, Restkonzentration kostenabhängig	< 0,1 % erreichbar
Erwärmung Gasstrom erforderlich?	Membranabhängig	nein
Einsatzkapazitäten (m ³ /h NTP) bisher in Anwendung	100 – 250.000	100 – 250.000
Prozess volumenstrom- und druckabhängig	ja	ja
Betriebserfahrungen für den Anwendungsfall H ₂ /Erdgas	eingeschränkt (Pilotanlage)	ja
Technology Readiness Level TRL (Technologie allg.)*	9	9
Technology Readiness Level TRL (Technologie für H ₂)	5 (Palladium Membran 2)	-
Vorbehandlung notwendig	Zum Teil	nein
Kostensenkungspotenzial vorhanden	Ja, Senkung Membrankosten	kaum
Tech. Entwicklungspotenzial vorhanden	ja	kaum

4.2 Möglichkeiten der Feinreinigung von Wasserstoff

Es besteht für Verteilnetzbetreiber die Möglichkeit, die Wasserstoffqualität Gruppe D vor Übergabe an den Kunden selbst herzustellen. Es müssen die Komponenten entfernt werden, die (zeitlich begrenzt) von der Pipelinewandung einer Bestandspipeline in den Wasserstoff abgegeben werden. In der nachfolgende Tabelle sind diese möglichen Komponenten benannt.

Die Tabelle lässt erkennen, dass eine Reinigung prinzipiell möglich erscheint. Die zu erreichenden Konzentrationen sind aber so gering, dass Erfahrungen zur Adsorptionskapazität und dem Durchbruchverhalten in diesem Spurenbereich noch fehlen. Dies ist Untersuchungsgegenstand von Projekten der nächsten Jahre, u.a. erneut im Projekt „Energiepark Bad Lauchstädt – EnergieparkBL“

Tabelle 7: mögliche Komponenten aus Rohrleitungssystemen und Möglichkeiten der Entfernung.

Komponente	Potentieller Anfall bei	Aufbereitungs-verfahren	Bemerkungen
Kurzkettige Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan, Butane..)	FNB, VNB	Adsorber (Aktivkohle)	
langkettige Kohlenwasserstoffe (um C 14, Verdichteröle)	FNB, VNB	Adsorber (Aktivkohle)	Glykole analog
Schwefelwasserstoff H ₂ S, Schwefel	eher FNB	Adsorber	Spezialadsorbens
Odoriermittel	eher VNB	Adsorber	Adsorptionsmittel wählbar in Abhängigkeit vom Odoriermittel

Methan wird innerhalb kurzer Zeit desorbiert, stellt also kein Problem dar. Weitere Komponenten der H₂ Qualität Gruppe D, für die Grenzen in der neuen G 260 genannt sind (Ammoniak, Siliziumverbindungen etc.) sind lediglich relevant, wenn über die Pipeline Biogas aus einer Anlage mit wenig effektiver Reinigung transportiert wurde. In Biogasanlagen entstehen solche Verbindungen. Allerdings zeigt die Praxis der vergangenen Jahre, dass die Aufbereitung an Biogasanlagen vor einer Einspeisung in das Erdgasnetz im Regelfall gut funktioniert. Bei Relevanz lässt sich eine solche Fragestellung hinsichtlich des Pipelinezustandes analytisch durch Messungen an einer solchen Pipeline leicht klären.

In Abbildung 3 ist eine Adsorbereinheit dargestellt, die für ca. 2.500 m³/h und 16 bar ausgelegt ist. Die Kosten solcher Anlagen variieren zwischen 200 T€ und 400 T€, wobei durchaus Angebote für unter 200 T€ erhältlich sind.



Abbildung 3 Adsorbereinheit, ca. 16 bar, mobil (Quelle DBI)

5 Zusammenfassung laufender Normierungsprozesse

Der DVGW arbeitet an der Ausrichtung des bestehenden Regelwerkes für Gasinfrastrukturen und Gasanwendungen auf höhere Wasserstoffanteile. Dieser Prozess begann mit der Prüfung der einzelnen Arbeitsblätter zur Erfassung von Änderungsbedarf. In die Änderung werden die Forschungsergebnisse des DVGW und seiner Institute als Grundlage einfließen. Dabei wird der Kooperationspartner DWV (Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband) einbezogen werden. Ziel ist ein Regelwerk auch für 100 % Wasserstoff.

Der Verweis des DVGW auf laufende Forschungen in seiner Pressemitteilung vom 09.04.2020 weist auf die Langwierigkeit des Projektes hin. Insbesondere konkrete Prüfverfahren sind zu entwickeln bzw. bestehende anzupassen. Gleichzeitig existieren Lücken beim Kenntnisstand zu einzelnen Materialien.

Mit der geplanten Freigabe der G 260 im Frühjahr 2021 besteht zumindest Planungssicherheit hinsichtlich Wasserstoffqualitäten, auch Grundlage für die Diskussion mit den Kunden der Gasversorger.

6 Stand Messsysteme für die H₂-Reinheitsanalytik

Die **Wasserstoffqualität Gruppe A** stellt mit einigen Ausnahme keine neuen Anforderungen an die Messtechnik. Die angegebenen Nachweisgrenzen der Komponenten lassen sich weiterhin relativ einfach messen. Folgende Einschränkungen:

- Es ist kein existierender PGC momentan für Messungen in 100 % Wasserstoff zugelassen. Für Labormessungen stellt dies kein Problem dar.
- Geräte mit elektrochemischen Messzellen scheinen Probleme bei kontinuierlicher Messung in Wasserstoff zu haben (Axel-Semrau Odor Online). Die Stabilität der Sauerstoffsensorik (GE-Sensor) ist ebenfalls noch zu testen, obwohl H₂ nicht als Störkomponente angegeben wird.
- Einfache Sensorik, wie sie an Biogasanlagen anzutreffen ist, wird nicht mit H₂ funktionieren.
- Brennwertmessung auf Basis Wärmeleitfähigkeit, eingesetzt gelegentlich vor Kundenanlagen, muss auf Wasserstoff eingestellt sein.

Komplexer ist die Kontrolle der **Wasserstoffqualität Gruppe D**. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf diese Gruppe.

Die bestehenden Anforderungen an die H₂-Reinheit stellen eine Herausforderung für die Analytik dar [4]. Dabei spielen zum einen die große Anzahl der zu bestimmenden Parameter, zum anderen die äußerst niedrigen Grenzwerte eine Rolle. Die Vielzahl verschiedener Analyten kann nur mit unterschiedlichen Analysenmethoden bearbeitet werden. Die Vielzahl der benötigten Analysenmethoden und die Notwendigkeit der Anreicherung für einige Parameter hat zur Folge, dass eine große Probenmenge für die Analytik benötigt wird.

Des Weiteren sind einige der zu analysierenden Komponenten sehr reaktiv, sodass Probenahme und Probentransport besonders passiviertes Equipment erfordern. Vom Probenahmestutzen über Druckminderer und Ventile, bis zum Probenahmegefäß muss jede Oberfläche, welche mit der Probe in Kontakt gerät, beschichtet (z.B. Sulfinert®) sein. Die Probenahme kann entweder parallel während der Betankung eines Kraftfahrzeuges oder ohne Kfz durchgeführt werden [5]. Mit der ASTM D7606-17 steht eine Norm für die Probenahme von Wasserstoff unter Hochdruck zur Verfügung. Eine in Forschungsberichten erwähnte Apparatur zur Probenahme ist die HQSA (Hydrogen Quality Sampling Apparatus) [5, 6].

Für die Validierung analytischer Methoden sind zertifizierte Referenzmaterialien notwendig. Da die Herstellung von stabilen Kalibriergasgemischen jedoch äußerst schwierig ist, sind diese noch nicht für alle in der DIN EN 17124 geforderten Verbindungen erhältlich.

Eine weitere Herausforderung sind die „Total compounds“ (Kohlenwasserstoffe gesamt, Halogenverbindungen gesamt, Schwefelverbindungen gesamt). Die DIN EN 17124 geht nur unzulänglich darauf ein, welche Kohlenwasserstoffe in diesem Begriff enthalten sind. Sie schließt Methan aus und die oxidierten organischen Spezies (Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren etc.) ein. Die Bestimmung der gesamten Halogenverbindungen soll alle Komponenten einschließen, welche potenziell im Gas enthalten sein könnten. Genannt wird hier neben Wasserstoffchlorid (HCl) die große und vielseitige Gruppe der organischen Halogenide (R-X). Als Schwefelverbindungen werden Schwefelwasserstoff (H₂S), Carbonylsulfid (COS), Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und die Merkaptane aufgeführt, so dass die Gruppe der Schwefelverbindungen damit eindeutig definiert ist.

Im Folgenden werden verschiedene in Frage kommende Analysenmethoden kurz genannt, auf eine

Verfahrensbeschreibung wird verzichtet. Es handelt sich zum Teil um Verfahren, die in der Gasindustrie bisher nicht notwendig waren und damit nicht eingesetzt werden, aber in der Chemieindustrie anzutreffen sind. Sie funktionieren teilweise nur in reinen Gasen wie Wasserstoff oder Stickstoff. Diese Geräte sind am Markt sofort verfügbar.

6.1 OFCEAS – Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

Es handelt sich um ein optisches Verfahren (Verstärkte Feedback – Optikresonanzsystem-Absorptions-spektroskopie), was im Regelfall eine Messung nach Druckreduzierung bedeutet. Dieses Gerät ist gut geeignet z.B. für direkte Kontrollmessungen an H₂-Tankstellen

Mit dieser vor-Ort-Methode können folgende Analyten im niedrigen ppb-Bereich bestimmt werden [7]:

- Stickoxid (NO),
- Ammonium (NH₃),
- Kohlenstoffmonoxid (CO),
- Kohlenstoffdioxid (CO₂),
- Chlorwasserstoff (HCl),
- Fluorwasserstoff (HF),
- Schwefelwasserstoff (H₂S),
- Wasser (H₂O),
- Sauerstoff (O₂),
- Methan (CH₄),
- Ameisensäure (HCOOH),
- Formaldehyd (HCHO),
- Schwefeldioxid (SO₂),
- Schwefeltrioxid (SO₃).

Es fehlen beispielsweise Stickstoff, Gesamt-Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen wie COS und Mercaptane, während andere Verbindungen wie NO eigentlich nicht relevant sind.

6.2 Cavity-Ring-Down-Spectroscopy (CRDS, [8])

Diese Messmethode wird bereits bei Geräten zur Messung des Kohlenwasserstoff-Kondensationspunktes genutzt. Diese Methode kann ebenfalls vor Ort eingesetzt werden, mobil und in der Bedienung einfach. Mögliche Analyten sind:

- Wasser (H₂O)
- Ammonium (NH₃),
- Kohlenstoffmonoxid (CO),
- Kohlenstoffdioxid (CO₂),
- Chlorwasserstoff (HCl),
- Methan (CH₄),
- Ameisensäure (HCOOH),
- Formaldehyd (HCHO).

Rein formal kann dieses Gerät auch nicht alle geforderten Parameter messen. Die Kosten solcher

Messgeräte belaufen sich (bei Messung aller Komponenten) auf ca. 100 – 150 T€, während einzelne Komponenten wie Wasser Gerätekosten von ca. 30 T€ erzeugen.

6.3 Gaschromatographie

6.3.1 Gaschromatographie mit Plasmadetektoren (z.B. GC/PDHID; GC/BID)

Die klassischen Prozess-Gaschromatographen haben Probleme bei der Messung einzelner Verbindungen im Spurenbereich. Erwähnt werden die geforderten 2 ppm Gesamtkohlenwasserstoffe (ohne Methan). Es werden empfindlichere Detektoren nötig. Die Methode der Gaschromatographie in Kombination mit hochempfindlicher Plasmadetektion eignet sich zur Bestimmung von:

- Methan (CH₄),
- Sauerstoff (O₂),
- Argon (Ar),
- Stickstoff (N₂),
- Kohlenstoffmonoxid (CO),
- Kohlenstoffdioxid (CO₂),
- Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW).

Mittelfristig ist mit der Entwicklung von PGC mit solchen Detektoren zu rechnen.

6.3.2 GC mit Schwefel-Chemilumineszenz-Detektion (GC/SCD)

Mit der Chemilumineszenz-Detektion kann der Schwefelgehalt im niedrigen ppb-Bereich bestimmt werden. Eine gaschromatographische Trennung im Vorfeld erlaubt die analytische Bestimmung der Einzelkomponenten (COS, CS₂, Meraptane). Für die Analyse von Schwefelwasserstoff im geforderten Konzentrationsbereich (< 0,004 µmol/mol) ist jedoch eine gesonderte Kühlung notwendig. Die Geräte einiger Hersteller sind sehr empfindlich, es wird sich eher um einen Labor-GC-handeln. Die Proben müssen damit in ein Labor transferiert werden.

6.3.3 Thermodesorption-GC mit massenspektrometrischer Detektion (TD-GC/MS)

Die Anreicherung der Komponenten auf einem Adsorbens mit anschließender Thermodesorption auf die GC-Säule ermöglicht niedrige Nachweisgrenzen. Diese Methode ist aufwändig, kann aber sehr gut für die Bestimmung der organischen Halogenverbindungen und der Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

6.3.4 Ionen-Molekül-Reaktion-Massenspektrometrie (IMR/MS) [9]

Diese Analysenmethode eignet sich für die Bestimmung von Wasser, Kohlenwasserstoffen (KW), Methan, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Ameisensäure (HCOOH), Formaldehyd HCHO), Ammonium (NH₃) und Halogenverbindungen. Für die Bestimmung der

Halogenverbindungen sind jedoch weiterführende Untersuchungen und Optimierungen notwendig, um die geforderten Grenzwerte sicher abdecken zu können.

Es existieren Anbieter, die mit einem solchen Massenspektrometer mobile Messungen durchführen. Relevant ist dies z.B. für Bereich der Mikroelektronik und Reinraumüberwachung.

6.3.5 Sonstige GC-Verfahren

Der GC mit Flammenionisations-Detektion (FID) und Methanizer eignet sich hervorragend zur Analyse von CO und CO₂ im Spurenbereich. Hier erfolgt nach der gaschromatographischen Trennung eine katalytische Umsetzung der Analyten zu Methan, welches wiederum am FID detektiert wird.

Mit der Elektroneneinfang-Detektion (electron capture detection) können vor allem Halogenverbindungen sehr gut und selektiv nachgewiesen werden.

Die anreichernde Probenahme der Analyten mit anschließender Thermodesorption (TD-GC/MS) auf die GC-Säule ermöglicht niedrige Nachweisgrenzen. Mit der massenselektiven Detektion im Anschluss kann entweder eine zusätzliche qualitative Information in Form des Massenspektrums oder eine noch bessere Empfindlichkeit (durch Verwendung des SIM – single ion monitoring) gewonnen werden.

6.4 Taupunktspiegel

Der Taupunktspiegel eignet sich hervorragend zur Bestimmung des Wassergehaltes auch in Wasserstoff. Die Messungen können auch bei Hochdruck bis 200 bar erfolgen.

6.5 Auswahl der Analysenmethoden

Je nach den Gegebenheiten (schon vorhandene Ausstattung, erwartete Verunreinigungen etc.) muss ein Analysenkonzept erstellt werden, welches mit möglichst wenigen Methoden eine sichere Detektion aller erforderlicher Analyten im gefragten Konzentrationsbereich ermöglicht. Zwei mögliche Varianten dafür sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: mögliche Analysenmethoden zur vollständigen Abdeckung der in der DIN EN 17124 geforderten Parameter.

Parameter	H ₂ , PEM-Anw. DIN EN 17124, ISO/DIS 14687 (Type I/II D)	Methode I	Methode II
Wasserstoff	> 99,97 %	100 % - Summe der nicht-H ₂ -Gase	100 % - Summe der nicht-H ₂ -Gase
Nicht H₂-Gase	< 300 µmol/mol	Summe	Summe
Wasser	< 5 µmol/mol	OFCEAS	Taupunktspiegel
NMKW	< 2 µmol/mol	GC/BID ⁶ mit backflush	IMR-MS
Methan	< 100 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Sauerstoff	< 5 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Helium	< 300 µmol/mol	GC/TCD ⁷	EI-MS ⁸
Stickstoff	< 300 µmol/mol	OFCEAS	EI-MS
Argon	< 300 µmol/mol	GC/TCD	EI-MS
Kohlendioxid	2 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Kohlenmonoxid	0,2 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Schwefel	< 0,004 µmol/mol	GC/SCD	TD-GC/SCD
H₂S, COS	-	GC/SCD (mit Kühlung)	TD-GC/SCD
HCHO	0,2 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
HCOOH	0,2 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Ammoniak	0,1 µmol/mol	OFCEAS	IMR-MS
Halogenverbindungen	0,05 µmol/mol	OFCEAS (HCl), TD-GCMS (R-X)	IMR-MS
Schwebstoffteilchen	1 mg/kg	Gravimetrie	IMR-MS

Die Tabelle zeigt, dass eine komplette Kontrolle der Parameter der Gruppe D mehrere Geräte erfordert. Diese Komplexität wird dazu führen, dass ein Großteil der Parameter nur stichprobenartig

⁶ Gaschromatographie mit Barrier-Ion-Discharge-Detektion (Plasmaentladungs-Detektor)

⁷ Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeits-Detektion (Thermal conductivity detection)

⁸ Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie

überprüft wird, während einzelne Parameter wie die H₂-Konzentration, Wasser und Kohlenwasserstoffe kontinuierlich gemessen werden. Eine ähnliche Vorgehensweise erfolgt in der Gasbranche bereits beim Biogas. Der technische Hinweis (Merkblatt) G 269 / 2016 definiert Parameter, die entweder kontinuierlich oder in einem bestimmten Rhythmus zu messen sind.

7 Zusammenfassung und Folgerungen hinsichtlich Vermarktungsmöglichkeiten

Es stellt sich die Frage, welche Schlussfolgerungen aus den Qualitätsanforderungen von Wasserstoff bezüglich der Vermarktungsmöglichkeiten geschlossen werden können:

1. Langjährig für Erdgas genutzte Rohrleitungen adsorbieren und desorbieren Komponenten verschiedener Art, die Grenzen hinsichtlich der Versorgung einzelner Kunden mit sich bringen.
2. Die Verteilung von Wasserstoff der Qualität Gruppe A ($\geq 98 \text{ \% H}_2$) ist im bestehenden Leitungsnetz vorrausichtlich ohne größere Probleme möglich. Die Umstellung der Leitung erfordert eine Spülung, eine Molchung ist zu empfehlen. Allein durch Desorption von Komponenten von der Rohrwandung werden die in der neuen G 260 genannten Grenzwerte bei Gruppe A nicht überschritten.
3. Allerdings ist diese Qualität nicht geeignet für den vorherrschende Brennstoffzellentyp, die PEM-BZ. Diese ist in stationären und mobilen Anwendungen anzutreffen. Ein adsorptive Gasreinigung vor dem betroffenen Kunden ist technisch möglich.
4. Mit potenziellen Industriellen Abnehmern sind Gespräche hinsichtlich den Qualitätsanforderungen zu führen. Die Chemieindustrie fordert bei Weiterlieferung an andere Kunden hohe Qualität, in anderen Prozessen ist die Qualität Gruppe A ausreichend.
5. Die Anforderungen an eine Verteilung von Wasserstoff in der Qualität Gruppe D z.B. für Wasserstofftankstellen geht über eine einfache Umstellung des Leitungssystems hinaus. Diese Qualität kann aller Voraussicht nach nicht über Bestandsnetze gehalten werden. Die Verunreinigungen werden mit der Zeit abnehmen, die Dauer dieses Prozesses kann momentan nicht eingeschätzt werden. Bei solchen sensiblen Kunden ist eine adsorptive Reinigung einzuplanen.
6. Es ist ein starkes Interesse bei der Industrie zur Senkung der CO₂-Emissionen zu erkennen. Dies kann durch direkten Einsatz von Strom, Biogasnutzung oder auch durch Wasserstoff ermöglicht werden.
7. Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der Adsorbenzien zur Feinreinigung (z.B. Standzeit), aber prinzipiell ist dies analog zum Bedarf und Umfang an Messtechnik als lösbares oder bereits gelöstes Problem zu betrachten.

Es ist unbedingt empfehlenswert für jeden FNB/VNB bereits jetzt eine Übersicht zu erstellen, welche Erdgas/H₂-Mischgase von den verschiedenen Kunden akzeptiert werden könnten. Insbesondere einige Industriekunden (Kalkwerk, Zementindustrie usw.) sind technisch in der Lage, zunehmende Anteile an H₂ zu nutzen. Daneben muss untersucht werden, wo vorhandene/potenzielle Wasserstofftankstellen oder die chemische Industrie eine höhere Reinheit (Gruppe D) erfordert. Sollten eigene Elektrolyseure aufgestellt werden, ist dies für die Standortwahl ohnehin essenziell. Letztendlich läuft es bereits jetzt auf die Identifizierung potenzieller eigener H₂-Keime heraus, andererseits müssen Vorbereitungen für die Übernahme von Gemischen vom Vorlieferanten

getroffen werden.

Für die ersten Projekte sollten Kunden gesucht werden, die mit der Qualität Gruppe A leben können. Einerseits werden Erfahrungen gesammelt, andererseits wird damit die Erdgasleitung bereits gespült und für eine höhere Qualität vorbereitet. Daneben ist aber festzuhalten, dass auf Grund der Wertschöpfung an Tankstellen oder der Chemieindustrie die Bereitschaft zur Abnahme von Wasserstoff höher ist.

VNB im Bereich von UGS sollten Kunden erfassen, die Erdgas/H₂-Mischungen wie 50/50 mit steigendem Wasserstoffanteil abnehmen würden. Dies unterstützt die Speicher bei Ihrer Umstellung auf Wasserstoff und würde die Umstellungsphase z.B. in Teilnetzen deutlich vereinfachen.

Die Möglichkeit für die Gasversorger, am sich abzeichnenden Einsatz von Wasserstoff zu profitieren und Teil einer Wasserstoff-Transportkette zu sein, ist gegeben. Der Prozess der Einführung und dem Verkauf von Wasserstoff erfordert aber umfangreiche technische Abstimmungen über die gesamte Lieferkette, die weit über den aktuellen Status beim Erdgas hinaus gehen.

Bei Investitionen ist bereits jetzt darauf zu achten, dass das Material und Ausrüstung H₂Ready sind. Bei vielen Gasversorgern ist diese Vorgehensweise bereits erkennbar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] ISO/DIS 14687 Hydrogen fuel quality - Product specification (2018)
- [2] DIN EN 17124 Wasserstoff als Kraftstoff. Produktfestlegung und Qualitätssicherung - Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge 2018 (2018)
- [3] DIN EN 16723-2 Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz - Teil 2. Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge 2017 (2017)
- [4] Murugan, A., Huu, M. de, Bacquart, T., van Wijk, J., Arrhenius, K., te Ronde, I. u. Hemfrey, D.: Measurement challenges for hydrogen vehicles. International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 35, S. 19326–19333
- [5] Murugan, A., Arrhenius, K. u. Bacquardt, T.: Report from EMPIR Metrology for hydrogen vehicles Project. Sampling from hydrogen refuelling stations
- [6] gti: Hydrogen Quality Sampling Apparatus (HQSA). <https://www.gti.energy/hydrogen-quality-sampling-apparatus-hqsa/>, abgerufen am: 23.11.2020
- [7] AP2E: ProCeas the accurate analyzer for H2 purity control. OFCEAS
- [8] tiger optics: Advanced Spectroscopic Solutions for Fuel Cell Hydrogen Analysis
- [9] V&F Analyse- und Messtechnik GmbH: Product Flyer CombiSense, 2019. <http://www.vandf.com/service/dokumente/produktbroschueren/vf-messgeraete/>, abgerufen am: 23.11.2020
- [10] DVGW-Bericht G 201611: Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen der Abtrennung von Wasserstoff aus Wasserstoff/Erdgasgemischen; (2019)