

Jetzt  
kaufen auf  
shop.wvgw.de

Als Print oder  
PDF-Download

Deutscher Verein des  
Gas- und Wasserfaches e.V.



www.dvgw-forschung.de

# Schwefel in der Erdgasinfrastruktur und Erdgasanwendung

## *(Sulphur in natural gas infrastructure and natural gas application)*

### Studie

#### **Udo Lubenau**

DBI Gas und Umwelttechnik GmbH, Leipzig

#### **Dr. Andreas Oßmann**

DBI Gas und Umwelttechnik GmbH, Leipzig

#### **Dr. Frank Graf**

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) Gastechnologie, Karlsruhe

#### **Jochen Schütz**

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) Gastechnologie, Karlsruhe

**Herausgeber**

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.

Technisch-wissenschaftlicher Verein

Josef-Wirmer-Straße 1–3

53123 Bonn

T +49 228 91885

F +49 228 9188990

[info@dvwg.de](mailto:info@dvwg.de)

[www.dvgw.de](http://www.dvgw.de)

# **Schwefel in der Erdgasinfrastruktur und Erdgasanwendung**

***(Sulphur in natural gas infrastructure and  
natural gas application)***

**Studie**

August 2020

DVGW-Förderkennzeichen G 201913

Avacon Netz GmbH

BVEG e.V.

NAFTA a.s.

ONTRAS Gastransport GmbH

Open Grid Europe GmbH

terranets bw GmbH

Thyssengas GmbH



## Zusammenfassung

Eine Harmonisierung auf europäischer Ebene über die DIN EN 16726 (Gasinfrastruktur - Beschaffenheit von Gas - Gruppe H) [1] ist zurzeit noch nicht erreicht. Für den grenzüberschreitenden Handel sind somit Einschränkungen vorhanden. Ein offener Punkt dabei ist die Festlegung eines Gesamtschwefelgrenzwertes. In der vorliegenden Studie wurde versucht alle relevanten Aspekte des Schwefelgehalts im Erdgas zu betrachten und so fachliche Argumente zu sammeln, die bei dem Prozess zur Festlegung eines europaweit einheitlichen akzeptierten Schwefelgrenzwerts berücksichtigt werden sollten. Für die allgemeine Einordnung ist die historische Entwicklung der Schwefelgrenzwerte anhand der Ausgaben des DVGW Arbeitsblatt G 260 von 1959 bis 2013 dargestellt. Die dort festgelegten Richtwerte für den Schwefelgehalt des Brenngases spiegeln die unterschiedlichen Interessen wider, die in diesem Regelwerk gebündelt sind. Einerseits ist die fortlaufende Reduzierung der Schwefelfracht erkennbar, um Korrosions- und Umwelteinflüsse zu reduzieren. Andererseits wurden Einschränkungen um Ausnahmen und Übergangsfristen ergänzt, die die Interessen der Gasproduzenten berücksichtigen. Der aktuell auf europäischer Ebene gültige Schwefelgrenzwert von 20 mg/m<sup>3</sup> (30 mg/m<sup>3</sup> mit Odorierung) nach DIN EN 16726 ist nicht kompatibel mit der Verwendung als Kraftstoff. Durch die Schwefel-Empfindlichkeit der Abgaskatalysatoren sind für diese Anwendung maximal 10 mg/kg (8 mg/m<sup>3</sup>) Schwefel einschließlich Odorierung akzeptabel. Dieser Schwefelgehalt wurde in der DIN 51624 (2008) [2] bereits etabliert, aber mit der DIN EN 16723-2 (2017) [3] wieder erhöht. Die Diskrepanz zwischen den Vorgaben der Norm und den eigentlichen Erfordernissen der Anwendung als Kraftstoff wird in dieser Norm erwähnt, aber keine Abhilfemaßnahme benannt. Es wird lediglich darauf verwiesen, dass Gase aus verschiedenen Quellen (Biogas, LNG) üblicherweise einen geringeren durchschnittlichen Schwefelgehalt aufweisen und die Anforderungen erfüllen können. In den Bundesimmissionsschutz-Verordnungen (BImSchV) sind SO<sub>2</sub>-Grenzwerte festgelegt, die mit den Schwefelgrenzwerten der DIN EN 16726 vereinbar sind. So ist beispielsweise in der 44. BImSchV [4] ein Grenzwert für SO<sub>2</sub> bei Gasen der öffentlichen Gasversorgung von 10 mg/m<sup>3</sup> festgelegt. Dieser ist bei vollständiger Verbrennung auch mit einem Schwefelgehalt von ca. 55 mg/m<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 15) einzuhalten. Je nach Herkunft des Gases können verschiedene Schwefelverbindungen wie H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, Mercaptane, Sulfide und Disulfide enthalten sein. Zur Abtrennung dieser teilweise korrosiven oder geruchsintensiven Verbindungen wurden für die Erdgasaufbereitung vielfältige Verfahren entwickelt. Diese vorzugsweise auf Absorptions- und Adsorptionsprozessen beruhenden Verfahren sind in der Lage den Gehalt an Schwefelverbindungen im Gas soweit zu reduzieren, dass eine Einhaltung der Grenzwerte nach DVGW Arbeitsblatt G 260 (2013) gewährleistet ist. Die Erfahrungen der beteiligten Netzbetreiber zeigen, dass importiertes Erdgas je nach Herkunft in der Regel einen Schwefelgehalt von 1 bis 3 mg/m<sup>3</sup> aufweist. Durch die in DIN EN 16726 bereits etablierten Beschränkungen für die häufigsten Schwefelkomponenten H<sub>2</sub>S und COS (in Summe 5 mg/m<sup>3</sup>) sowie Mercaptane (6 mg/m<sup>3</sup>) werden die Wesentlichsten der üblicherweise auftretenden Schwefelanteile abgedeckt. Somit verbleibt ein Restbetrag von 9 mg/m<sup>3</sup> für evtl. weitere Schwefelverbindungen wie Sulfide und Disulfide, die mit diesen Gehalten in der Praxis nicht annähernd auftreten. Dieser Freiraum innerhalb des Regelwerks ist auch nach Erfahrungen der Netzbetreiber nicht erforderlich. Im Vergleich zu flüssigen Kraftstoffen wie Benzin und Diesel ist ein Schwefelgehalt von 20 bzw. 30 mg/m<sup>3</sup> (entspricht ca. 25 mg/kg bzw. 38 mg/kg bei einer Dichte von 0,8 kg/m<sup>3</sup>) nicht konkurrenzfähig. Für diese Kraftstoffe wurde in der EU-Richtlinie 2009/30/EG ein maximaler Schwefelgehalt von 10 mg/kg eingeführt. Kraftstoffe, die diesen Grenzwert einhalten dürfen als „schwefelfrei“ bezeichnet werden. Erdgas nach DIN EN 16726 würde damit nicht als „schwefelfrei“ eingestuft werden. Um die Diskrepanz zwischen dem Schwefelgrenzwert der DIN EN 16726 und den Anforderungen für die

Anwendung als Kraftstoff zu überwinden, sind technische Maßnahmen an verschiedenen Punkten im Gasnetz notwendig. So könnten an Erdgastankstellen Entschwefelungseinheiten installiert werden, die die Einhaltung des niedrigeren Schwefelgehalts sicherstellen. Damit kämen zusätzliche Investitions- und Betriebskosten auf den Tankstellenbetreiber zu, die einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlagen erschweren. Konsequenterweise sind diese Maßnahmen auch an stationären Gasmotoren (KWK-Anlagen) erforderlich, wenn die verwendeten Abgasnachbehandlungssysteme eine ähnliche Schwefeltoleranz aufweisen und Schwefelgehalte unter 10 mg/kg nicht garantiert werden können. Die Einflüsse der Schwefelverbindungen auf die Erdgasinfrastruktur wurden im Abschnitt 2.3 zusammengetragen. Schwefelverbindungen treten hier vor allem bei der Bildung von unerwünschten Ablagerungen („black powder“) in Erscheinung. Das Pulver besteht in der Regel aus eisen- und nicht eisenhaltigen Partikeln. Die eisenhaltigen Partikel bestehen häufig aus Eisensulfid, welches auf die Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  zurückgeführt wird. Durch die Bildung der Partikel werden verschiedene Probleme in den Anlagen verursacht. So bilden sich Ablagerungen an Filtern, Ventilen, Druckreglern und sonstigen Bauteilen, die eine Funktionsbeeinträchtigung nach sich ziehen. Die Ablagerungen können auch sicherheitsrelevante Einrichtungen beeinträchtigen und so zu einem Sicherheitsrisiko werden. Weisen diese Rückstände pyrophore Eigenschaften auf, so ist mit einer zusätzlichen Gefährdung bei Wartungs- und Instandhaltungsmaßnahmen zu rechnen. Bei höheren Schwefelgehalten im Erdgas, wird in der Regel eine Zunahme der Abscheidung von Elementarschwefel und Eisensulfiden in Untertagegasspeicheranlagen beobachtet. Erfahrungen der Betreiber belegen, dass geringere Schwefelgehalte die Korrosion und die eingetretenen operativen Behinderungen in der Bedienung und Funktion von Ventilen und deren Reparaturen reduzieren würden. Weitere Einschränkungen und Betriebsstörungen in der Gasversorgung werden auf Schwefelverbindungen zurückgeführt. Unter anderem werden Schwefelverbindungen aus odoriertem Flüssiggas, welches bei der Biogaskonditionierung Einsatz findet, als Ursache für die Zersetzung der thermisch auslösenden Sicherung (TAS) in einem Versorgungsgebiet gesehen. Auch im Zusammenhang mit fehlender Geruchscharakteristik bei der Odorierung werden diese Verbindungen als problematisch eingestuft. Bei absorptiver Erdgastrocknung kann im Glykol aus  $\text{H}_2\text{S}$  Elementarschwefel gebildet werden, welcher dann bei der thermischen Regeneration mit Kohlenwasserstoffen aus dem Erdgas weiter reagiert. In einigen Untertagegasspeichern kann die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung ein relevantes Ausmaß annehmen, die Folgemaßnahmen zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Abtrennung erforderlich machen. Betroffen sind hiervon vor allem Süßwasseraquiferspeicher. Bei der industriellen Anwendung wird Erdgas als Grundlage für die Wasserstoff- oder Synthesegasproduktion verwendet. Durch die geringe Schwefeltoleranz der eingesetzten Katalysatoren steht am Beginn der Prozesskette grundsätzlich eine Feinentschwefelung. In einem zweistufigen Prozess erfolgt eine Umwandlung sämtlicher Schwefelverbindungen durch Reduktion in Gegenwart von Wasserstoff in  $\text{H}_2\text{S}$  und die anschließende Abtrennung an einem ZnO-Bett. Diese Anwendungen würden von einem möglichst niedrigen Schwefelgehalt im Gas profitieren. In der Glasindustrie werden große Erdgasmengen zur Wärmeerzeugung eingesetzt. Die im Erdgas enthaltenen Schwefelverbindungen spielen bei der Gesamtemission an  $\text{SO}_2$  nur eine untergeordnete Rolle.  $\text{SO}_2$  entsteht im Prozess in größeren Mengen aus Natriumsulfat. In der Flachglasproduktion wird  $\text{SO}_2$  außerdem genutzt um den direkten Kontakt zwischen Walzen und Glas zu verhindern. Schwefelverbindungen im Erdgas sind vor allem bei Automobilanwendungen relevant. Neben  $\text{SO}_2$ -Emissionen, die durch die Verbrennung schwefelhaltiger Gas entstehen, sind Korrosionserscheinungen im Abgasstrang zu beachten, die auf die Kombination von  $\text{SO}_2$  und kondensierender Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Eine weitere negative Auswirkung der Schwefelverbindungen im Erdgas ist die Schädigung des Abgaskatalysators. Schon geringe Mengen an  $\text{SO}_2$  im Abgas (0,3 ppm Schwefel im Abgas entspricht etwa 4,7 mg/m<sup>3</sup> Schwefel im Erdgas bei stöchiometrischer

Verbrennung) schädigen laut einer Studie [5] den Katalysator und erhöhen die Methanemissionen. Diese stehen vor dem Hintergrund der globalen Erwärmung im Fokus der Öffentlichkeit und sind in Bezug auf bereits aufgetretene Unstimmigkeiten im Bereich der Abgasaufbereitung im KFZ-Bereich besonders kritisch zu betrachten. In der häuslichen Gasanwendung sind die Auswirkungen des Schwefelgehalts je nach Gerät sehr verschieden. Erdgasbetriebene Brennstoffzellen sind auf eine Feinentschwefelung des Gases angewiesen, um irreversible Schäden der verwendeten Katalysatormaterialien zu vermeiden. Geringen Schwefelgehalte im Erdgas würden die Betriebskosten dieser Geräte maßgeblich reduzieren. Brennwertanwendungen sind durch die gezielte Kondensation der Abgase vermehrten Korrosionseinwirkungen bei hohen Schwefelgehalten ausgesetzt. Durch verbesserte Materialien sind die Einschränkungen bei Schwefelgehalten im Bereich des DVGW Arbeitsblatt G 260 bislang nicht als problematisch einzustufen. Lediglich der H<sub>2</sub>S-Gehalt im Erdgas ist eine Herausforderung für Gashausinstallationen aus Kupfer. Hier können Kupfersulfidschichten gebildet werden, die im Laufe der Zeit abtragen werden können. Die Ablagerungen sammeln sich in Sieben, Filtern, Ventilen und ähnlichen Einrichtungen, wodurch Betriebsstörungen entstehen können.

Generell sollte der Schwefelgehalt im verteilten Gas der öffentlichen Gasversorgung so niedrig wie möglich gehalten werden. Hierbei ist das Zusammenspiel aller sonstigen Begleitstoffe zu berücksichtigen. Schwefelgehalte von 20 mg/m<sup>3</sup> sind für einige wesentliche Gasanwendungen zu hoch.

#### Überblick Schwefelgrenzwerte

| Regelwerk / Anforderung  | Gesamtschwefelgehalt [mg S/m <sup>3</sup> ] |   |
|--|---|---|
|  | Ohne Odorierung                             | Mit Odorierung                                |
| DVGW AB G 260 (2013) Gasbeschaffenheit [6]   | 6   | 8   |
| DIN EN 16726 (2019)<br>Gasinfrastruktur – Beschaffenheit von Gas – Gruppe H [7]  | 20  | 30  |
| DIN EN 16723-2 (2017) Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 2: Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge [3] |   |   |
| DIN 51624 (2008) Kraftstoff für Fahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und Prüfverfahren [2] – Ersetzt durch DIN EN 16723-2 (2017) [3]   |   | 10 mg/kg<br>(entspricht 8 mg/m <sup>3</sup> ) |

## Executive Summary

At present, Europe-wide harmonisation with regard to DIN EN 16726 (Gas infrastructure – Quality of gas – Group H) [1] has yet not been achieved. Hence, cross-border trading is subject to restrictions. A total sulphur limit value still has to be defined. This study attempts to consider all relevant aspects relating to sulphur content in natural gas and thus to collate technical arguments which should be taken into consideration in the process of defining a Europe-wide accepted sulphur limit value. For purposes of general classification, the historic development of sulphur limit values is shown using the issues of Regulation G 260 of the German Technical and Scientific Association for Gas and Water (DVGW) published between 1959 and 2013. Their defined reference values for the sulphur content of fuel gas reflect the different interests which this regulation focuses on. On the one hand, the ongoing reduction of sulphur content is perceptible for the purpose of reducing corrosive and environmental effects. On the other hand, these restrictions have been supplemented by exceptions and transitional periods which take the interests of gas producers into consideration. The sulphur limit value of 20 mg/m<sup>3</sup> (30 mg/m<sup>3</sup> with odourisation) as defined by DIN EN 16726 which is currently valid at the European level is not compatible with usage as motor fuel. Due to the sensitivity of exhaust-gas catalytic converters to sulphur, a sulphur limit value of max. 10 mg/kg (8 mg/m<sup>3</sup>) including odourisation is acceptable for this application. This sulphur content was already established in DIN 51624 (2008) [2] but increased by DIN EN 16723-2 (2017) [3]. The discrepancy between the specifications of this standard and the actual requirements for usage as a motor fuel is mentioned in this standard, but no remedial measure is specified. Reference is merely made to the fact that gases from different sources (biogas, LNG) usually have a lower average sulphur content and can comply with the requirements involved. The German Ordinances for Implementation of the Federal Immission Control Act (BImSchV) define SO<sub>2</sub> limit values which are compatible with the sulphur limit values specified by DIN EN 16726. Thus, for example, the 44th BImSchV [4] defines a limit value of 10 mg/m<sup>3</sup> for SO<sub>2</sub> in gases in the public supply sector. This value has to be adhered to for complete combustion, even with a sulphur content of approx. 55 mg/m<sup>3</sup> (see Tabelle 15). Depending on the origin of the gas involved, it may contain different sulphur compounds such as H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, mercaptans, sulphides and disulphides. A wide range of processes for natural gas processing has been developed for the separation of these partially corrosive or odour-intensive compounds. These processes which are preferably based on absorption and adsorption processes are capable of reducing the content of sulphur compounds in gas to such an extent that adherence to the limit values defined by DVGW Regulation G 260 (2013) is ensured. Experience gained by the grid operators involved shows that, depending on its origin, imported natural gas usually has a sulphur content of 1 to 3 mg/m<sup>3</sup>. The restrictions for the most frequent sulphur compounds H<sub>2</sub>S and COS (in total 5 mg/m<sup>3</sup>) and mercaptans (6 mg/m<sup>3</sup>) as already established in DIN EN 16726 cover the most important sulphur components which are usually encountered. Thus, a value of 9 mg/m<sup>3</sup> remains for any further sulphur compounds such as sulphides and disulphides which, with these contents, are not nearly so much encountered in practice. Even in grid operators' experience, this leeway within regulation is not necessary. In comparison to liquid motor fuels such as petrol and diesel, a sulphur content of 20 mg/m<sup>3</sup> and 30 mg/m<sup>3</sup> respectively (corresponding to approx. 25 mg/kg and 38 mg/kg respectively at a density of 0.8 kg/m<sup>3</sup>) is not competitive. EU Directive 2009/30/EC has introduced a maximum sulphur content of 10 mg/kg for these fuels. Fuels which adhere to this limit value may be designated as sulphur-free. Natural gas as per DIN EN 16726 would thus not be classified as sulphur-free. In order to overcome the discrepancy between the sulphur limit value defined by DIN EN 16726 and the requirements for application as a motor fuel, technical measures are necessary at various points

throughout the gas grid. Thus, desulphurisation units which ensure adherence to the lower sulphur content could be installed at natural gas fuelling stations. This would incur additional investment and operating costs for fuelling station operators which would make cost-effective operation difficult. Consequently, these measures also have to be implemented at stationary gas engines (combined heat-and-power generation plants) if the exhaust aftertreatment systems in use feature a similar tolerance and if sulphur contents of less than 10 mg/kg cannot be guaranteed. The effects of sulphur compounds on the natural gas infrastructure have been collated in Section 2.3. Sulphur compounds are particularly encountered here in the formation of undesired deposits (black powder). This powder normally consists of ferrous and non-ferrous particles. The ferrous particles frequently comprise iron sulphide which is attributable to the presence of H<sub>2</sub>S. The formation of particles causes different problems in the installations. Thus, deposits form on filters, valves, pressure regulators and other components which cause functionality to be impaired. These deposits can also impair safety-related installations and thus become a safety risk. If this residue features pyrophorous properties, an additional hazard is to be expected in maintenance and repair work. In the case of higher sulphur content in natural gas, an increase in the precipitation of elementary sulphur and iron sulphides is usually observed in underground gas storage facilities. Operators' experience demonstrates that lower sulphur content would reduce corrosion and operative obstructions in the control and functioning of valves and their repairs. Further restrictions and disruptions in gas supplies are attributable to sulphur compounds. For example, sulphur compounds from odourised liquefied gas which is used in biogas conditioning are viewed as the cause for the disruption of thermally activated shut-off device in a supply area. It is also in connection with the lack of an odour characteristic in odourisation that these compounds are classified as problematic. With absorptive dehydration of natural gas, elementary sulphur can be formed in glycol from H<sub>2</sub>S and then further reacts with hydrocarbons from natural gas in thermal regeneration. In some underground gas storage facilities, the formation of H<sub>2</sub>S can take on a relevant extent which necessitates subsequent measures for the separation of H<sub>2</sub>S. In particular, aquifer storage facilities with low salinity are affected. In industrial applications, natural gas is used as a basis for the production of hydrogen or synthetic gas. Due to the low-level sulphur tolerance of the catalytic converters used, the process chain always starts with fine desulphurisation. In a two-stage process, all sulphur compounds are converted into H<sub>2</sub>S by reduction in the presence of hydrogen and subsequent separation on a ZnO bed. These applications would profit from the lowest possible sulphur content in gas. Large quantities of natural gas are used for heat generation in the glass industry. The sulphur compounds contained in natural gas play only a subordinate role in overall SO<sub>2</sub> emission. Within the process, large quantities of SO<sub>2</sub> result from sodium sulphate. SO<sub>2</sub> is also used in flat-glass production to prevent direct contact between rollers and glass. Sulphur compounds in natural gas are particularly relevant in automobile applications. In addition to SO<sub>2</sub> emissions which result due to the combustion of sulphurous gas, corrosion which is attributable to the combination of SO<sub>2</sub> and condensing humidity also has to be observed in the exhaust tract. Another negative effect of sulphur compounds in natural gas is the damage caused to the exhaust-gas catalytic converter. According to a study [5], even small quantities of SO<sub>2</sub> in exhaust gas (0.3 ppm of sulphur in exhaust gas correspond to approx. 4.7 mg/m<sup>3</sup> of sulphur in natural gas in stoichiometric combustion) damage the catalytic converter and increase the methane emission level. Against the background of global warming, methane emissions are in the public focus and have to be particularly critically considered with reference to existing inconsistencies in the field of exhaust aftertreatment in the automobile sector. In domestic gas applications, the effects of sulphur content differ considerably, depending on the equipment involved. Natural gas-operated fuel cells depend on the fine desulphurisation of gas in order to prevent irreversible damage to the catalytic converter materials used.

Low-level sulphur content in natural gas would significantly reduce the operating costs of such equipment. Because of the specific condensation of exhaust gas, calorific value applications are exposed to greater corrosion effects in the case of high-level sulphur content. Due to improved materials, the restrictions in sulphur content within the scope defined by DVGW Regulation G 260 are not to be classified as problematic so far. Merely the H<sub>2</sub>S content in natural gas poses a challenge for domestic gas installations made of copper where layers of copper sulphide may form which can be removed in the course of time. Such deposits accrue in strainers, filters, valves and similar components, thus potentially causing disruptions.

The sulphur content in public gas supplies should generally be kept as low as possible. The interaction between all other associate components also has to be taken into consideration. Sulphur content values of 20 mg/m<sup>3</sup> are too high for a number of key gas applications.

#### Overview of sulphur limit values

| Regulation / requirement   | Total sulphur content [mg S/m <sup>3</sup> ] |  |
|--|--|--|
|  | Without odourisation                         | With odourisation                                      |
| DVGW G 260 (2013) (Quality of gas) [6]   | 6  | 8  |
| DIN EN 16726 (2019) (Gas infrastructure – Quality of gas – Group H) [7]  | 20   | 30   |
| DIN EN 16723-2 (2017) (Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network – Part 2: Automotive fuels specification) [3] |  |  |
| DIN 51624 (2008) (Automotive fuels – Compressed natural gas – Requirements and test methods) [2] – substituted by DIN EN 16723-2 (2017) [3]                                  |  | 10 mg/kg<br>(corresponding to<br>8 mg/m <sup>3</sup> ) |

# Inhaltsverzeichnis

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | Einleitung .....  | 1  |
| 2       | Arbeitspakete .....   | 2  |
| 2.1     | AP 1: Status der existierenden Schwefelgrenzwerte .....   | 2  |
| 2.1.1   | DVGW-Regelwerk.....   | 2  |
| 2.1.1.1 | Historische Entwicklung der Grenzwerte .....  | 2  |
| 2.1.1.2 | Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G 260 (A) 2013-03:<br>Gasbeschaffenheit [6].....   | 4  |
| 2.1.1.3 | Technische Regel – Arbeitsblatt DVGW G 280:2018-12: Gasodorierung<br>[14] 4   | 4  |
| 2.1.2   | DIN-Normen.....   | 6  |
| 2.1.2.1 | DIN EN 16726 (2019) Gasinfrastruktur – Beschaffenheit von Gas – Gruppe<br>H [7] 6   | 6  |
| 2.1.2.2 | DIN EN 16723-1 (2017) Erdgas und Biomethan zur Verwendung im<br>Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 1:<br>Festlegungen für Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz [17].....    | 6  |
| 2.1.2.3 | DIN EN 16723-2 (2017) Erdgas und Biomethan zur Verwendung im<br>Transportwesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 2:<br>Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge [3].....               | 7  |
| 2.1.2.4 | DIN EN ISO 15403-1 Erdgas – Erdgas als verdichteter Kraftstoff für<br>Fahrzeuge – Teil 1: Bestimmung der Beschaffenheit [18].....   | 7  |
| 2.1.2.5 | DIN 51624 - Kraftstoff für Fahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und<br>Prüfverfahren [2].....   | 8  |
| 2.1.3   | Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft –TA Luft [19].....  | 8  |
| 2.1.4   | Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) [20].....   | 9  |
| 2.1.4.1 | Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen -<br>1. BImSchV) [21].....  | 9  |
| 2.1.4.2 | Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die<br>Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen - 10. BImSchV) [22].....      | 10 |
| 2.1.4.3 | Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und<br>Verbrennungsmotoranlagen - 13. BImSchV) [24].....                           | 10 |
| 2.1.4.4 | Achtundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Emissionsgrenzwerte für<br>Verbrennungsmotoren) (28. BImSchV) [25].....                                  | 11 |
| 2.1.4.5 | Fünfunddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Kennzeichnung der Kraftfahrzeuge mit<br>geringem Beitrag zur Schadstoffbelastung - 35. BImSchV) [27]..... | 11 |
| 2.1.4.6 | Vierundvierzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-<br>Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über mittelgroße Feuerungs- Gasturbinen-<br>und Verbrennungsmotoranlagen - 44.BImSchV) [4].....               | 11 |
| 2.1.5   | Erdgas als Kraftstoff.....  | 12 |
| 2.1.6   | Schwefelgrenzwerte in Europa.....   | 13 |
| 2.1.7   | Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt im Erdgas und SO <sub>2</sub> -Gehalt im Abgas   |    |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 2.1.8   | Schwefelgrenzwerte anderer Kraftstoffe.....   | 14 |
| 2.1.9   | Erfahrungen der Netzbetreiber .....   | 16 |
| 2.2     | AP 2: Schwefelverbindungen: Herkunft, Konzentrationen und Chemismus .....                           | 17 |
| 2.2.1   | Relevante Schwefelverbindungen .....  | 17 |
| 2.2.1.1 | Schwefelverbindungen und Gesamtschwefelgrenzwert.....   | 17 |
| 2.2.1.2 | Erdgas und Biomethan.....   | 19 |
| 2.2.1.3 | Verflüssigtes Erdgas – Liquefied Natural Gas (LNG).....   | 22 |
| 2.2.1.4 | Synthetisch erzeugtes Erdgas (SNG).....   | 22 |
| 2.2.2   | Odorierung und Umwandlung von Odoriermittel .....   | 25 |
| 2.2.3   | Wechselwirkungen mit anderen Gasbegleitstoffen – Bildung von<br>Elementarschwefel .....             | 26 |
| 2.2.4   | Grenzwerte und Parameter von Entschwefelungsanlagen .....   | 27 |
| 2.3     | AP 3: Einfluss von Schwefel auf die Erdgasinfrastruktur .....                                       | 31 |
| 2.3.1   | Schwefelhaltige Ablagerungen („Black Powder“).....  | 31 |
| 2.3.2   | Pyrophores Eisen.....   | 31 |
| 2.3.3   | Auswirkung organischer Schwefelverbindungen auf<br>Gasverbrauchseinrichtungen.....                  | 32 |
| 2.3.4   | Messtechnik für Schwefelverbindungen .....  | 32 |
| 2.3.5   | Materialfragen: Beständigkeit der Dichtungsmaterialien im Kontakt mit<br>Schwefelverbindungen ..... | 33 |
| 2.3.6   | Odorierung – Wechselwirkungen mit anderen Schwefelverbindungen und<br>Geruchsüberdeckung .....      | 35 |
| 2.3.7   | Einfluss von Schwefelverbindungen auf den Prozess der absorptiven<br>Erdgastrocknung (Glykol) ..... | 35 |
| 2.3.8   | Bildung und Umwandlung von Schwefelverbindungen in<br>Untertagegasspeichern (UGS) .....             | 36 |
| 2.3.8.1 | H <sub>2</sub> S-Bildung.....   | 36 |
| 2.3.8.2 | Bildung von Elementarschwefel und Ablagerungen.....   | 37 |
| 2.4     | AP 4: Industrielle Anforderungen bezüglich eines Schwefelgrenzwertes .....                          | 37 |
| 2.4.1   | Wasserstoffproduktion - Dampfreformierung aus Erdgas .....  | 37 |
| 2.4.2   | Ammoniak Synthese .....   | 38 |
| 2.4.3   | Synthesegasproduktion.....  | 38 |
| 2.4.4   | Erdgaseinsatz in der Glasindustrie .....  | 38 |
| 2.5     | AP 5: Einfluss von Schwefelverbindungen auf Erdgasmobilität und Fahrzeugtechnik<br>39               |    |
| 2.5.1   | Korrosion an Fahrzeugen.....  | 39 |
| 2.5.2   | Katalysatortechnik.....   | 39 |
| 2.5.3   | Einfluss von Trocknern an Erdgastankstellen.....  | 41 |
| 2.6     | AP 6: Einfluss von Schwefelverbindungen auf häusliche Gasanwendungen .....                          | 42 |
| 2.6.1   | Allgemeine Betrachtungen .....  | 42 |
| 2.6.2   | Partikelbildung in Kupferleitungen durch Schwefelwasserstoff .....                                  | 43 |
|         | Literaturverzeichnis .....  | 45 |
|         | Abkürzungsverzeichnis.....  | 55 |
|         | Abbildungsverzeichnis.....  | 57 |
|         | Tabellenverzeichnis.....  | 58 |