

Wasserstoff-Odorierung als Sicherheitselement bei der Versorgung der Allgemeinheit (Phase 1) – H2-Odor –

Abschlussbericht

Raymond Mothes

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig

Kerstin Kröger

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT, Karlsruhe

Peter Kussin

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT, Karlsruhe



**Wasserstoff-Odorierung als
Sicherheitselement bei der
Versorgung der Allgemeinheit
(Phase 1) – H₂-Odor**

Abschlussbericht

November 2023

DVGW-Förderkennzeichen G 202144

Zusammenfassung

Gegenstand des Forschungsvorhabens war die Darstellung von Herausforderungen bei der Odorierung von Wasserstoff. Das erste Kapitel beleuchtet den Hintergrund des Forschungsprojektes und erläutert die Gliederung des Projektes. In den darauffolgenden Kapiteln werden die aus dem Regelwerk resultierenden Anforderungen an die Odorierung, technische Möglichkeiten der Odorierung und Deodorierung sowie die Ergebnisse olfaktorischer Untersuchungen dargestellt. In der Zusammenfassung werden Möglichkeiten und Optionen im Umgang mit der Odorierung von Wasserstoff dargestellt. Die zu treffenden Entscheidungen um Art und Möglichkeit der Odorierung von Wasserstoff sind aktuell in Diskussion. Dieses Projekt hilft der Gaswirtschaft bei der Definition und Abgrenzung des weiteren Handelns. Abschließend werden Empfehlungen zur weiteren Vorgehensweise getroffen.

Auf Grundlage des DVGW-Regelwerks werden die Anforderungen an Odoriermittel für die Wasserstoff-Odorierung dargelegt. Anhand von Studien zur Wahrnehmbarkeit und zur chemischen Stabilität der gängigen Odoriermittel in Wasserstoff erfolgt eine Überprüfung hinsichtlich der Verfügbarkeit und Eignung für die Wasserstoff-Odorierung. Dabei erlaubt die Wasserstoffqualität der Gruppe A (98 mol-%) eine Odorierung hinsichtlich Art und Konzentration der Odoriermittel ohne Einschränkungen. Für Reinheitsanforderungen von Wasserstoff der Gruppe D (99,97 mol-%), die auf der DIN EN 17124: Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssicherung, basiert, ist die Odorierung derzeit nicht normkonform. Es werden Odoriermittel-Neuentwicklungen vorgestellt. Dabei zeigen sich Gasodor[®] Hydrogen und Cyclohexen (Japan) als vielversprechend.

Es fanden Untersuchungen der olfaktorischen Eigenschaften von Odoriermitteln in Wasserstoff und Erdgas H statt. Diese wurden im Olfaktometrie-Labor der DVGW-Forschungsstelle am EBI vorgenommen. Es wurden die Odoriermittel untersucht, die für den deutschen Markt zugelassen sind. Die Beurteilung der Prüfgase hinsichtlich ihrer Geruchsintensität und Geruchscharakteristik basierte auf einer subjektiven Bewertung durch Probanden. Ein negativer Einfluss von Wasserstoff auf die Geruchseigenschaften ist nicht erkennbar. Im Gegenteil, bei allen Odoriermitteln konnte eine geringfügig stärkere Riechbarkeit in Wasserstoff ermittelt werden. Im Ergebnis sind alle Odoriermittel hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften für Wasserstoff geeignet.

Weiterhin werden die Möglichkeiten der Testung sowie die Auswirkungen von Odoriermitteln auf die Leistung von Protonen-Austauschmembran Brennstoffzellen (PEM-BZ) dargestellt. Die Möglichkeiten zur Erfassung dieser Beeinflussung werden anhand von Versuchsaufbauten und Versuchsparameter erläutert und beurteilt. Für schwefelhaltige Odoriermittel konnte eine große Schadwirkung festgestellt werden. Dementgegen verursachen schwefelfreie Odoriermittel (Acrylate und Norbornene) nur eine geringe bzw. reversible Degradation der BZ.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Darstellung von Deodorierungsverfahren, welche bei der Gasaufbereitung zum Einsatz kommen können. Dabei liegt der Fokus insbesondere auf adsorptiven Technologien sowie den verwendeten Adsorbentmaterialien. Des Weiteren werden die Ergebnisse von FuE-Projekten der beiden Forschungseinrichtungen (DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut und DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH) vorgestellt, welche kommerziell verfügbare Adsorbentien hinsichtlich ihrer Beladungskapazitäten untersuchten. Basierend auf den Ergebnissen aus der Literatur und den eigenen Arbeiten werden Aktivkohlen, Metalloxide und Zeolithe als potentiell geeignete Adsorbentien gesehen.

Abschließend erfolgt die Betrachtung der konventionell verfügbaren Odorieranlagentechnik sowie der bekannten Arten der Gasodorierung. Diese werden hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit Wasserstoff überprüft und bewertet. Um die Möglichkeit von geringeren Dosieraten zu überprüfen, wird die Odorierung mittels Mikro-Odorieranlage dargelegt und mit den herkömmlichen Verfahren verglichen. Im Ergebnis kann eine generelle Eignung der Anlagentechnik festgestellt werden. Bei Volumenströmen unterhalb von 200 m³/h können Mikro-Odoriersysteme Anwendung finden, diese Systeme sind gleichzeitig für sehr große Volumenströme bis in den unteren 6-stelligen Bereich einsetzbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Odoriermittel für die Wasserstoffodorierung.....	3
2.1	Anforderungen aus dem aktuellen DVGW-Regelwerk	3
2.1.1	DVGW-Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit.....	3
2.1.2	DVGW-Arbeitsblatt G 280 - Gasodorierung.....	5
2.1.3	DVGW-Information Gas Nr. 25 - Odorierung von Wasserstoff.....	7
2.2	Wahrnehmbarkeit von Odoriermitteln in Wasserstoff.....	8
2.3	Stabilität von Odoriermitteln in Wasserstoff	9
2.4	Internationale Normung.....	9
2.5	Neue Odoriermittel für die Wasserstoffodorierung.....	10
3	Olfaktorische Untersuchungen.....	13
3.1	Prüfgase, Odorimeter und Fragebogen	13
3.2	Ergebnisse und Auswertung.....	16
4	Einfluss der Odorierung auf die Brennstoffzelle	20
4.1	Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle	20
4.2	Versuchsaufbauten für PEM-BZ-Testungen	21
4.3	Einfluss von Odoriermitteln und Störstoffen.....	22
4.3.1	THT, New Blend und Norbonene	22
4.3.2	Gasodor® S-Free.....	23
4.3.3	Gasodor® Hydrogen	25
4.4	Fazit Odoriermittel und Störstoffeinfluss.....	27
5	Möglichkeiten der Entfernung des Odoriermittels	28
5.1	Angewandte Entschwefelungsverfahren aus der Gasphase.....	28
5.2	Adsorptive Entschwefelungsverfahren	29
5.3	Daten aus eigenen Projekten	31
6	Technik der Odorierung.....	33
6.1	Arten der Odorierung.....	33
6.1.1	Zentralodorierung.....	33
6.1.2	Dezentrale Odorierung.....	33
6.2	Odorieranlagen	34
6.2.1	Injektionsverfahren.....	34
6.2.2	Verdampfungsverfahren.....	35
6.2.3	Eintropfverfahren.....	35
6.3	Kompatibilität mit Wasserstoff	35
6.4	Mikro-Odorieranlagen.....	37
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	39
8	Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis.....	45
9	Literatur	41
10	Abbildungsverzeichnis.....	44
11	Tabellenverzeichnis.....	47