

Mögliche Änderung in der Geruchswahrnehmung bei der Odorierung von eingespeistem Biogas

Das DVGW-F&E-Vorhaben G 1/02/13 „Bewertung des Sicherheitsniveaus bei der Odorierung von eingespeistem Biogas“ wurde initiiert, da mehrere **Verteilernetzbetreiber** Geruchsveränderungen und -abschwächungen bei eingespeistem Biogas gemeldet hatten. Im Rahmen des Projekts wurden u. a. theoretische Betrachtungen der **chemischen Reaktionen** der Odoriermittel, Laboruntersuchungen und Messkampagnen an Biogasanlagen durchgeführt. Die Erkenntnisse der Untersuchungen werden in das **DVGW-Arbeitsblatt G 280-1** „Gasodorierung“ eingearbeitet und in diesem Beitrag vorgestellt.

von: Kerstin Kröger, Dr. Frank Graf, Wolfgang Köppel (alle: DVGW-EBI), Dr. Rüdiger Forster, Heribert Kaesler (beide: Open Grid Europe), Dr. Daniela Baumann & Udo Lubenau (beide: DBI-GUT)

Die Odorierung von verteilten Gasen der öffentlichen Gasversorgung gewährleistet nachweislich ein sehr hohes Sicherheitsniveau für die Bevölkerung [1, 2]. Dabei beruht das Sicherheitskonzept der Odorierung auf dem intensiven und charakteristischen Warngeruch von Odoriermitteln im verteilten Gas. Die sicherheitstechnischen Anforderungen der Odorierung in der öffentlichen Gasversorgung sind im DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 „Gasodorierung“ beschrieben. Danach hat das für ein Verteilernetz zuständige Gasversorgungsunternehmen

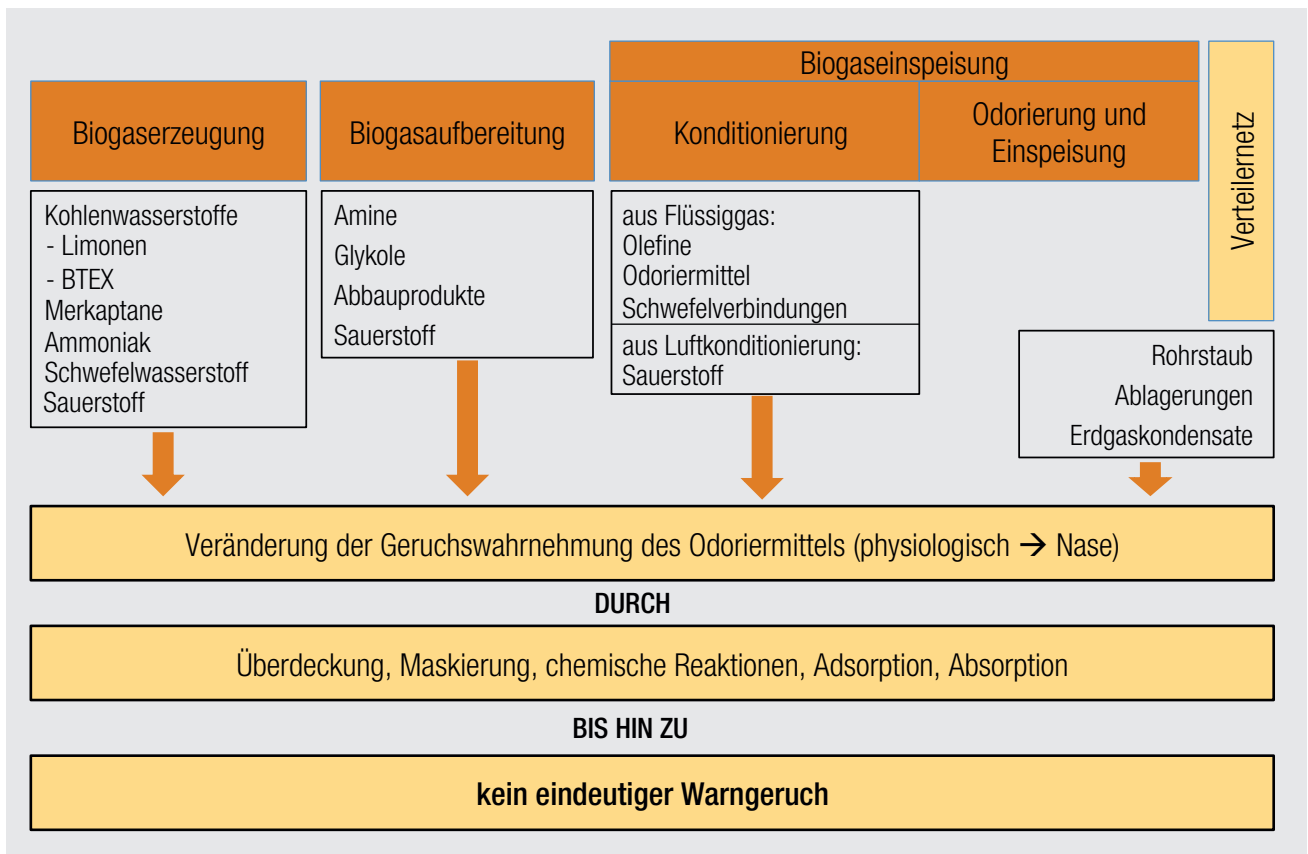


Abb. 1: Prozesskette einer Biogaseinspeiseanlage, eingebrachte Substanzen und mögliche Ursachen der Änderung der Geruchswahrnehmung

Quelle: DVGW-EBI

men (GVU) sicherzustellen, dass das verteilte Gas – Erdgas oder Biogas – zu jedem Zeitpunkt im gesamten Verteilernetz über einen ausreichenden Warngeruch verfügt.

In einigen Fällen wurden bei der Einspeisung von aufbereitetem und konditioniertem Biogas in Erdgasverteilernetze Geruchsveränderungen hinsichtlich Intensität und spezifischer Charakteristik des eingesetzten Erdgasodoriermittels beobachtet. Da die gemeldeten Geruchsveränderungen ausschließlich bei Einspeisung von Biogas auftraten, wurde vermutet, dass auch die Lösung dieser Problematik in der Biogaseinspeisung bzw. in den vorgelagerten Biogasprozessstufen liegt.

Eine Biogasanlage besteht in der Regel aus den drei wesentlichen Prozessstufen der Biogaserzeugung, Biogasaufbereitung und Biogaseinspeisung in das angeschlossene Verteilernetz. **Abbildung 1** stellt neben dieser Prozesskette der Biogaseinspeisung auch mögliche eingebrachte Substanzen und deren möglichen Einfluss auf die Geruchswahrnehmung dar. Die beobachteten Geruchsveränderungen können einerseits durch in das Gas eingebrachte geruchsintensive Substanzen oder andererseits durch reaktive Substanzen, die mit dem jeweiligen Odoriermittel reagieren, entstehen. Die Substanzen und Reaktionen, die zur Veränderung der Geruchswahrnehmung führen, sind dabei sehr vielfältig und können aus allen Bereichen der Prozesskette der Biogaseinspeisanlage (BGEA) stammen.

Mögliche Substanzen, welche sich im aufbereiteten Biogas und im verdampften Flüssiggas (LPG) befinden können, zeigt **Tabelle 1**. Die genannten Verbindungen wurden jeweils mit einer GC-MS-Analyse der beiden Gase nach adsorptiver Anreicherung auf Tenax TA/Thermodesorption ermittelt. Die adsorptive Anreicherung war notwendig, da sich die genannten Substanzen teilweise nur im Spurenbereich in den Gasen befinden. Im aufbereiteten Biogas wurden geruchsintensive Schwefelver-

Tabelle 1: Mögliche Verbindungen im aufbereiteten Biogas und im verdampften Flüssiggas

Verbindung	aufbereitetes Biogas	verdampftes Flüssiggas (LPG)
Butan		✓
Pentan		✓
Dimethylsulfid	✓	✓
n-Hexan	✓	✓
Benzol		✓
Heptan		✓
Dimethyl-Disulfid		✓
Dimethylsulfoxid	✓	
Toluol	✓	✓
THT		✓
Methyl-Ethyl-Disulfid		✓
Diethyl-Disulfid		✓
Benzaldehyd	✓	
Benzylalkohol	✓	
Benzoessäure	✓	

Quelle: DBI-GUT

bindungen neben weiteren, ebenfalls geruchsrelevanten Substanzen wie Aldehyden und Aromaten nachgewiesen.

Durch eine Konditionierung mit odoriertem Flüssiggas können weitere Schwefelverbindungen in das aufbereitete Biogas eingebracht werden. Neben dem in Deutschland üblicherweise eingesetzten Odoriermittel Ethylmerkaptan und dem außerhalb Deutschlands im LPG als Odoriermittel verwendeten Tetrahydrothiophen (THT) wurden weitere Schwefelverbindungen nachgewiesen, die alle Einfluss auf die Geruchswahrnehmung nehmen können.

Im Folgenden werden die wesentlichen Teilaspekte diskutiert, die im Forschungsvorhaben untersucht wurden. Zunächst erfolgte eine Befragung, in der die Erfahrungen der Netzbetreiber mit Geruchsveränderungen durch Biogaseinspeisung erfasst und ausgewertet wurden. Außerdem wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm mit Probenahmen und analytischen Untersuchungen an betroffenen Biogaseinspeisanlagen sowie an den angeschlossenen Verteilernetzen durchgeführt. Parallel zum Untersuchungsprogramm wurden theoretische Betrachtungen zur chemischen Beständigkeit

von Odoriermitteln angestellt und durch experimentelle Untersuchungen ergänzt. Diese möglichen Reaktionen der Odoriermittel dienen auch als Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse und werden daher hier zunächst beschrieben. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden abschließend olfaktorische Untersuchungen im Laboratorium durchgeführt.

Mögliche chemische Reaktionen der Odoriermittel

In **Tabelle 2** sind die möglichen chemischen Reaktionen der Odoriermittel mit ausgewählten Substanzen aus der Biogasanlage zusammengefasst [3-7]. Insbesondere die merkaptanhaltigen Odoriermittel sind anfällig für unterschiedliche Reaktionen. Unabhängig von den genannten möglichen Reaktionen kann es bei allen Odoriermitteln im Verteilernetz zu Geruchsüberdeckungen, z. B. durch Disulfide, kommen.

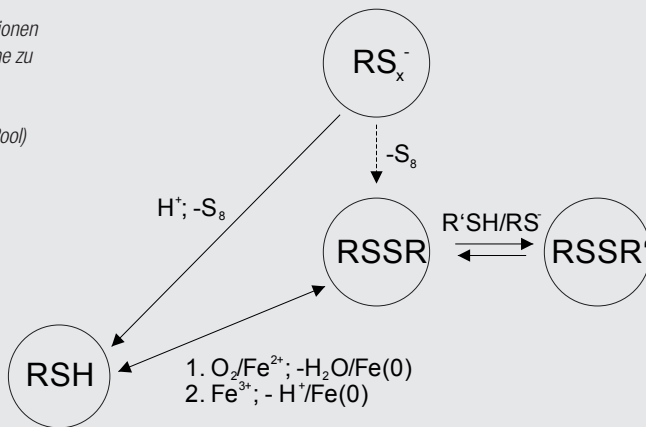
Gemeinsam ist allen genannten chemischen Reaktionen der Odoriermittel, dass sie heterogen an Festkörperoberflächen verlaufen bzw. in Flüssigkeitsfilmen, aber nicht in der Gasphase. Als Filmbildner auf der Rohrlei-

Tabelle 2: Zusammenstellung der in Betracht zu ziehenden chemischen Reaktionen von Erdgasodoriermitteln, die zu einer veränderten Geruchswahrnehmung führen. Die in der Theorie bekannten Reaktionen [3-7] wurden auf ihre Übertragbarkeit auf die Umgebung im Erdgasnetz hin untersucht.

mögliche Reaktionspartner und Herkunft	mögliche chemische Reaktionen		
	Tetrahydrothiophen	schwefelfreies Odoriermittel Gasodor S-Free	Meraptangemisch, z. B. Scentinel E Spotleak 1009)
Sauerstoff, z. B. aus der Entschwefelung	+Fe ³⁺ /H ₂ O: → Sulfoxide	keine Reaktion	+Fe ²⁺ : → Disulfide
Aldehyde aus der Gasaufbereitung	keine Reaktion	keine Reaktion	Thioacetalbildung möglich
Amine aus der Gasaufbereitung	keine Reaktion	säurekatalysierte Addition möglich	keine Reaktion
Disulfide aus dem Flüssiggas	keine Reaktion	keine Reaktion	Austauschreaktionen: → gemischte Disulfide
Methyl-, Ethylmercaptan aus dem Flüssiggas	keine Reaktion	basenkatalysierte Addition möglich	Reaktionen möglich: Katalysatoren liefern Ablagerungen und/oder die Rohrwandung (Eisen)
Olefine aus dem Flüssiggas	keine Reaktion	radikalische Polymerisation möglich	Additionsreaktionen möglich
Ablagerungen: „Black Powder“/Kondensate im Verteilernetz	Verharzungen möglich (Polymerisation)	keine Reaktion	Bildung von gemischten Disulfiden

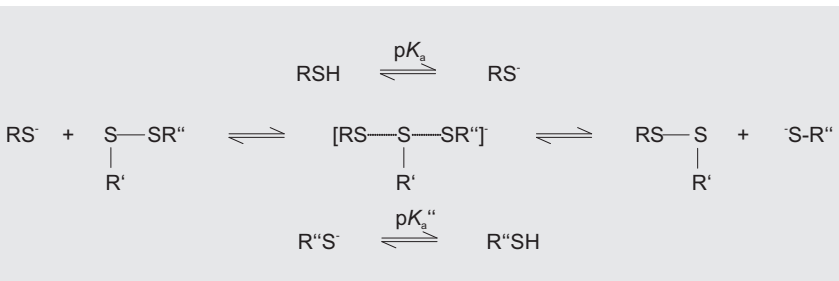
Quelle: DVGW-EBI

Abb. 2: Reaktionen der Mercaptane zu gemischten Disulfiden (organischer Pool)



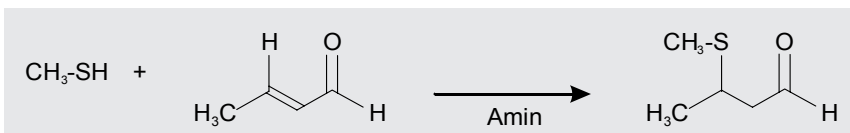
Quelle: OGE

tungsinnenoberfläche kommen Amine (Aminwäsche), Glykole (Trocknungsanlage) wie auch Wasser, z. B. aus einer Druckwasserwäsche, in Frage. Die heterogene Phase, bei der es sich im einfachsten Fall um die Behälter- oder Rohrwandung handelt, übernimmt dabei die Aufgabe eines Katalysators. Besondere Bedeutung als Katalysator kommt den als „Black Powder“ bekannten Ablagerungen in Gasleitungen zu. Hierbei handelt es sich um bestimmte Eisenoxide bzw. -sulfide, die sich auf flüssigkeitsbefilmten Stahloberflächen bei Anwesenheit von Sauerstoff bilden können [3]. Black Powder besitzt eine mit Aktivkohle vergleichbare innere Oberfläche und Adsorptivität; Hauptbestandteil ist Magnetit. Magnetit fungiert als Kathodenmaterial; es findet durch die ablaufenden Reaktionen an seiner Oberfläche eine pH-Wert-Verschiebung ins alkalische Milieu statt. Sauerstoff ist eine üblicherweise im Biogas vorkommende Begleitkomponente.



Quelle: OGE

Abb. 3: Reaktionsmechanismus des Disulfid-Austauschs

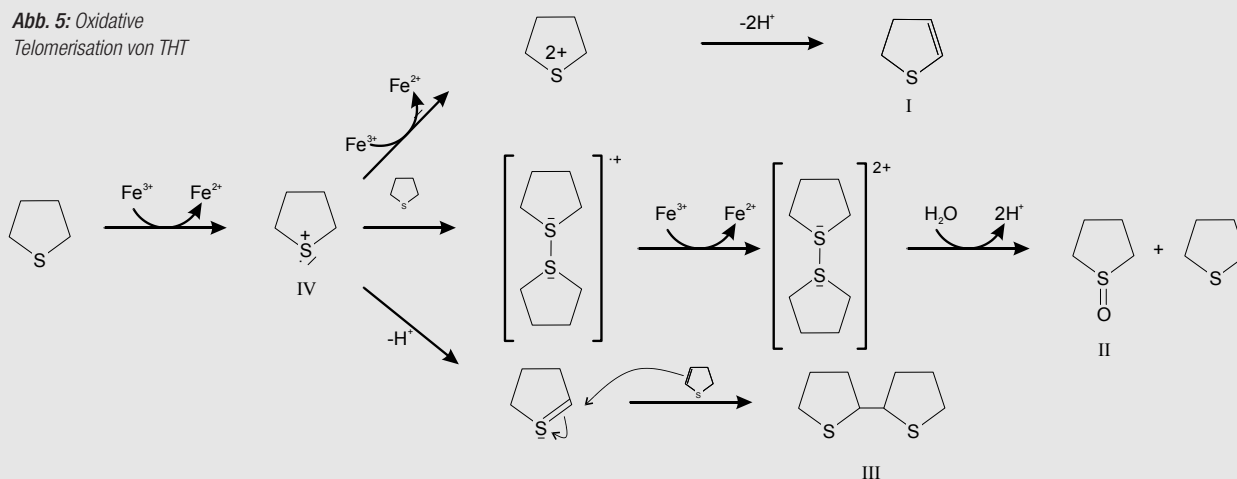


Quelle: OGE

Abb. 4: Bildung von 3-(Methylthio)butanal aus Methylmercaptan und 2-Butenal

Meraptane sind recht reaktionsfreudig und leicht oxidierbar, wobei primär das entsprechende Disulfid gebildet wird. Als Oxidationsmittel können so-

Abb. 5: Oxidative Telomerisation von THT

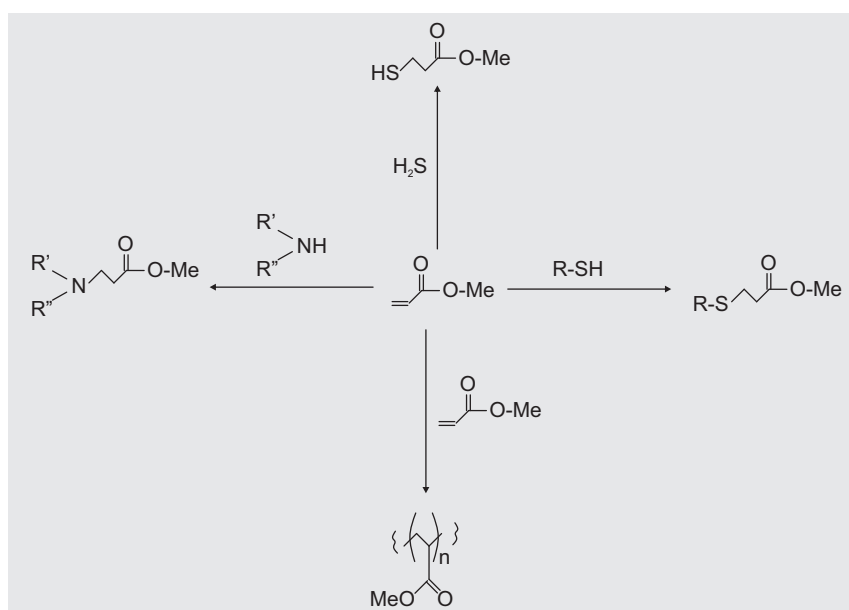


Quelle: OGE

wohl elementarer Sauerstoff als auch Korrosionsprodukte fungieren. Bei Anwesenheit von Elementarschwefel (ein möglicher Bestandteil von Black Powder) können in basischer Umgebung zudem auch höhere Polysulfide gebildet werden; in saurer Umgebung sind diese nicht stabil. **Abbildung 2** zeigt die möglichen Reaktionspfade der Mercaptanoxidation. Die gebildeten Disulfide besitzen einen schwächeren und weniger unangenehmen Geruch als die Mercaptane.

Eine Geruchsveränderung tritt auch bei einem Ligandenaustausch der Mercaptane mit Disulfiden unter Bildung gemischter Disulfide ein. Diese Austauschreaktionen von Mercaptanen mit Disulfiden finden in einer handelsüblichen Aluminium-Druckgasflasche (innere Wand: Aluminiumoxid) innerhalb von Tagen statt. Bei einem Versuch in einem mit Teflon ausgekleideten, inerten Autoklaven konnte keine entsprechende Austauschreaktion festgestellt werden. Diese Austauschreaktion findet damit lediglich in einer alkalischen Umgebung unter Anwesenheit eines Katalysators (Eisen oder Aluminium) statt. Dort werden aus Mercaptanen Thiolat-Ionen gebildet, die die Schwefelatome einer Disulfid-Bindung besonders leicht nucleophil angreifen können (**Abb. 3**).

In einigen Flüssiggasproben wurde zudem 3-(Methylthio)butanal („potato butyraldehyde“) nachgewiesen. Dieser



Quelle: OGE

Abb. 6: Mögliche Reaktionen der Acrylate

Stoff bildet sich durch die basenkatalysierte Addition von Methylmercaptan an 2-Butenal (Crotonaldehyd, **Abb. 4**), der u. a. bei der Pyrolyse organischer Substanzen (z. B. im Raffinerieprozess) entsteht. Der Geruch dieses Stoffes wird als knoblauch-, moschus- sowie kartoffelartig beschrieben.

Tetrahydrothiophen (THT) ist das meistgebräuchliche Odoriermittel. Es vereint eine ausreichende Flüchtigkeit mit einer gegenüber Mercaptanen vergleichsweise hohen chemischen Stabilität. Dennoch ist THT kein grundsätzlich unproblematisches Odoriermittel, da es sowohl oxidierbar als auch polymerisierbar ist [4, 5, 6]. In mehreren Fällen wurden in der Vergangenheit

massive Verharzungen von THT in Rohrleitungen festgestellt. In **Abbildung 5** sind mögliche Reaktionen des THT dargestellt. Als Oxidationsmittel sind Eisen(III)-Ionen geeignet; dies wurde in Laborversuchen bestätigt. Die Oxidation führt primär zur Bildung von Thionium-Ionen (IV), die sich auf verschiedene Weisen stabilisieren können. Eine Telomerisation (III) kann stattfinden, sobald ungesättigte Verbindungen vorliegen, z. B. das als Verunreinigung im THT bekannte Dihydrothiophen (I). In Gegenwart von Feuchtigkeit wird das Tetramethylsulfoxid (II) gebildet. Die beschriebenen Reaktionen führen in betroffenen Leitungsabschnitten zu einem Odoriermittelverlust.

Tabelle 3: Auffällige Biogaseinspeiseanlagen aus der Befragung der Netzbetreiber

Nr.	eingesetzte Substrate (Auswahl)	Entschwefelung	Aufbereitungsverfahren	eingesetztes Erdgasodoriermittel	Beobachtung zur Geruchsveränderung
1	org. Abfälle, Fettabscheider, Klärschlamm	Aktivkohlefilter	Aminwäsche	Merkaptangemisch	deutliche Geruchsveränderung (knoblauchartig, altes Essen)
2	Pferdemist, Putenmist, Gülle, Mais, Gras	Sauerstoffeinblasung in den Fermenter	Aminwäsche	Merkaptangemisch	deutliche Geruchsveränderung (knoblauchartig, altes Essen)
3	nachwachsende Rohstoffe (NawaRo)	Biowäscher	Genosorbwäsche	THT	Geruchsveränderung und starke Abschwächung
4	gewerbliche Abfälle	Eisen(III) Chlorid	DWW ¹⁾	Gasodor S-Free	sporadisch kein typischer Geruch
5	NawaRo	Eisen(III) Chlorid	DWA ²⁾	Gasodor S-Free	sporadisch kein typischer Geruch
6	NawaRo	Luft und Sauerstoffdosierung	DWW	Gasodor S-Free	sporadisch kein typischer Geruch
7	NawaRo	kein Sauerstoff	DWA	THT	süßlicher Geruch
8	NawaRo	nicht bekannt	Aminwäsche	THT	süßlicher Geruch
9	NawaRo, Rindermist	Aktivkohlefilter	DWW	THT	süßlicher Geruch
10	Maissilage	k. A.	Genosorbwäsche	Merkaptangemisch	deutliche Geruchsveränderung (nach Kartoffeln)
11	Maissilage, Rindergülle, Putenmist	biologische Wäsche und Sauerstoff	DWW	Merkaptangemisch	sporadische Geruchsveränderung
12	NawaRo, Gülle	biologische Wäsche	DWW	THT	Geruchsveränderung
13	NawaRo, Gülle	biologische Wäsche	DWW	THT	Geruchsveränderung
14	Maissilage, Hühnertrockenkot	Eisenhydroxid	DWW	THT	Geruchsveränderung
15	Maissilage, Hühnertrockenkot	Eisenhydroxid	DWW	THT	Geruchsveränderung
16	Maissilage, Hühnertrockenkot	Sauerstoffeinblasung in den Fermenter	chemische Wäsche	THT	Geruchsveränderung
17	NawaRo	Eisenhydroxid u. Luftzugabe	DWA	THT	Geruchsveränderung
18	NawaRo	Luftzugabe	DWA	THT	Geruchsveränderung

¹⁾ Druckwasserwäsche ²⁾ Druckwechseladsorption

Quelle: DVGW-EBI

Das schwefelfreie Odoriermittel Gasodor S-Free enthält die Hauptkomponenten Methyl- und Ethylacrylat. Die beiden Acrylate sind beständig gegenüber Sauerstoff. Mögliche Reaktionen der Acrylate sind in **Abbildung 6** dargestellt. Basenkatalytische bzw. säurekatalytische Additionen können bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen bzw. Aminen stattfinden [7]. Außerdem ist eine Polymerisation bei Anwesenheit eines Katalysators möglich.

Diese Reaktionen, wie auch bei den anderen Odoriermitteln, können nicht in der Gasphase stattfinden.

Befragung der Netzbetreiber

Für die Bestandsaufnahme der Odorierereferenzen im Umfeld von Biogaseinspeiseanlagen in Deutschland wurde ein Fragebogen mit den Themenbereichen Aufbereitung, Konditionierung, Odorierung und Geruchsverän-

derung erstellt und im Juli 2013 erstmalig an die Netzbetreiber verteilt. Um sowohl weitere Anlagen als auch eventuelle Änderungen bei bereits gemeldeten Anlagen zu erfassen, wurde der Fragebogen abermals im Oktober 2014 verschickt. Für die Auswertung lagen insgesamt 87 Fragebögen von 27 Netzbetreibern vor. Veränderungen der Geruchswahrnehmung (Intensität und Charakteristik) des Odoriermittels wurden von neun Netzbetreibern ge-

Tabelle 4: Messkampagnen, durchgeführte Probenahmen und Untersuchungen

Nr.		Biogas- erzeugung	Biogas- aufbereitung	Biogaseinspeisung		Verteilernetz
MK	BGEA	Rohbiogas	aufbereitetes Biogas	Flüssiggas	konditioniertes Biogas	odoriertes und konditioniertes Gas
1	2	✓	✓	✓	✓ + Aldehyde	Probenahmen während der Messkampagnen Analyse: • Gasbeschaffenheit und Schwefelgehalt • Verstärkte Messung der Odoriermittel- konzentration durch den Netzbetreiber.
2	4*	✓	✓ + Aldehyde	✓	✓	
3	1, 2	-	-	✓	✓	
4	1, 2	-	✓	✓ + Kondensat	✓ + Amine	
5	9	-	✓	✓	✓	

* BGEA nicht in Tabelle 1: Geruchsveränderung nicht aufgrund von Biogaseinspeisung

Quelle: DVGW-EBI

meldet, in deren Netze insgesamt 18 Biogaseinspeiseanlagen einspeisen (Tab. 3). Diese Veränderungen konnten weder mit dem Substrateinsatz noch mit dem verwendeten Aufbereitungsverfahren korreliert werden. Jedoch wurden die Geruchsveränderungen ausschließlich bei Anlagen mit einer Flüssiggaskonditionierung beobachtet.

Bei der Verwendung eines Merkaptangemisches war im Falle der Anlagen 1 und 2 eine ausreichende Geruchswahrnehmung erst nach deutlicher Erhöhung der Dosisierung (3- bis 4-fach der Mindest-Odoriermittelkonzentration) möglich und selbst unter diesen Bedingungen war der spezifische Geruchscharakter des Erdgasodoriermittels im Verteilernetz nicht eindeutig. Zur Erreichung einer deutlichen und spezifischen Geruchswahrnehmung von THT musste bei Anlage 3 ebenfalls die vierfache Mindest-Odoriermittelkonzentration zudosiert werden. Bei Gasodor S-Free war eine negative Beeinflussung des Geruches nur sporadisch zu beobachten (zeitweise Änderung der Geruchscharakteristik).

Messkampagnen und Ergebnisse der Untersuchungen

Anhand der Ergebnisse der Netzbetreiberbefragung wurden verschiedene Biogaseinspeiseanlagen zur detaillierteren messtechnischen Überwachung ausgewählt. An vier dieser Biogaseinspeiseanlagen und deren angeschlossenen Netzen wurden insgesamt fünf Messkampagnen (MK) durchgeführt (Tab. 4). Dabei wurden mehrmals Stichproben des Rohbiogases, des aufbereiteten Biogases, des Flüssiggases und des konditionierten Biogases zur Analyse der Gasbeschaffenheit und der enthaltenen Schwefel- und Odoriermittelverbindungen genommen. Weiterhin wurden Untersuchungen von Einzelgasproben auf das Vorhandensein von reaktiven Aldehyden und Aminen durchgeführt. Ergänzend wur-

den im Rahmen der Messkampagnen die Odoriermittelkonzentration und die Gasbeschaffenheit an verschiedenen Messpunkten im jeweiligen Verteilernetz untersucht. Neben diesen Probenahmen und Untersuchungen führten die Netzbetreiber regelmäßige Odoriermittelkontrollmessungen an den Messpunkten in den angeschlossenen Netzen durch.

always
inspiring more ...

symrise

Wann haben Sie zuletzt
etwas für die Umwelt getan?

www.gasodor-s-free.com
www.symrise.com

25% Marktanteil
in Deutschland!

Schwefelfrei odorieren –
innovativ, ökologisch, sicher

Gasodor® S-Free ist das weltweit erste schwefelfreie Odoriermittel für Erdgas. Es entlastet die Umwelt. Es ist wirtschaftlich. Es ist sicher. Zahlreiche Gasversorger haben bereits umgestellt – in Deutschland und Europa. Wann sind Sie dabei?

www.gasodor-s-free.com
www.symrise.com

GASODOR®
S-FREE



Quelle: DVGW-EBI

Abb. 7: Probenahme des verdampften Flüssiggases vor der Konditionierung des Biogases

An den Biogaseinspeiseanlagen 1 und 2 und in deren angeschlossenen Verteilernetzen wurden insgesamt drei Messkampagnen durchgeführt. Die Mindest-Odoriermittelkonzentration des Erdgasodoriermittels wurde im verteilten Gas während des gesamten Messprogramms immer und an allen Messpunkten erreicht. Allerdings hatte das Gas nicht den spezifischen Warngeruch des als Erdgasodoriermittel eingesetzten Merkaptangemisches, sondern den knoblauchartigen von Disulfiden, die aus der Flüssiggaskonditionierung stammten. Im Biogas bzw. im Erdgas der angeschlossenen Verteilernetze konnten neben den gemischten Disulfiden keine weiteren geruchsinintensiven (z. B. Schwefelwasserstoff) oder reaktiven Substanzen aus der Gasaufbereitung (z. B. Amine) nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurden an den Anlagen 1 und 2 Probenahmen und Analysen des Flüssiggases durchgeführt. **Abbildung 7** zeigt beispielhaft die Probenahme von Flüssiggas an einer Verdampferanlage vor der Biogaskonditionierung. Das verdampfte Flüssiggas führte dickflüssiges braunes Kondensat mit, das u. a. einen hohen Schwefelgehalt aufwies. Diese Menge an Kondensat ist nicht üblich, zeigt aber, dass sich im Sumpf des Flüssiggastanks Ablagerungen und Kondensate über einen längeren Betriebszeitraum bilden können. Das eingesetzte Flüssiggas war nach der DIN 51622 „Flüssiggase: Propan, Propan, Butan, Buten und deren Gemische – Anforderungen“ mit Methyl- und Ethylmerkaptan odoriert [8]. Diese Odoriermittel können bereits im Flüssiggastank schwerflüchtige und geruchsintensive gemischte Disulfide bilden, die sich – neben anderen Schwefelverbindungen – im verdampften Flüssiggas, im Kondensat und im Abdampfrückstand des Flüssiggases nachweisen ließen (**Tab. 5**).

In der ersten Messung wurden sowohl die Flüssiggasodoriermittel als auch deren gemischte Disulfide in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen. Außerdem wurde die chemische Verbindung 3-(Methylthio)butanal („potato butyraldehyde“) nachgewiesen, die kartoffelartig riecht. Der Abdampfrückstand des Flüssiggases, der in der DIN 51622 mit einem Grenzwert von 50 mg/kg belegt ist, wurde in den Flüssiggasproben teilweise deutlich

Tabelle 5: Ergebnisse der Flüssiggasuntersuchungen

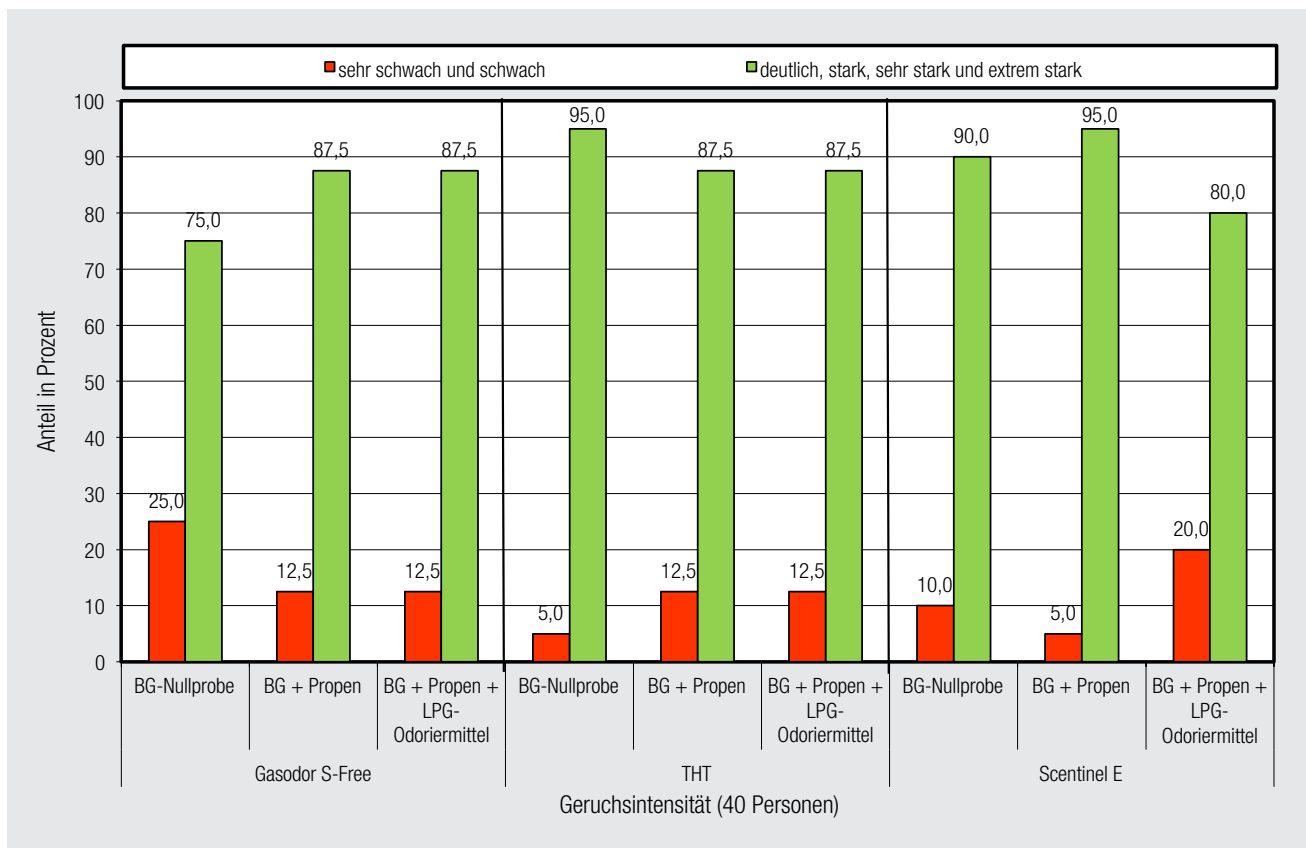
Verbindung	Konzentration in mg/kg		
	1. Messung (Aug. 14)	2. Messung (Nov. 14)	3. Messung (Mai 15)
Methylmerkaptan-S	2,5	5,5	1,7
Ethylmerkaptan-S	5,9	6,3	1,1
Dimethylsulfid-S	n. n.	0,1	0,1
Dimethyl-Disulfid-S	10,1	1,4	1,2
Methyl-Ethyl-Disulfid-S	18,4	0,9	1,2
Diethyl-Disulfid-S	1,5	0,2	0,2
3-(Methylthio)butanal-S	6,9	0,7	0,2
Gesamtschwefel	45,3	15,1	5,6
Bemerkungen	erhöhter Abdampfrückstand	erhöhter Abdampfrückstand	Einsatz von unodoriertem LPG seit Anfang 2015

Quelle: DVGW-EBI

Tabelle 6: Zusammensetzung der Prüfgase; Geruchsschwelle und K-Wert

Nr.	Erdgasodoriermittel	Konzentration in mg/m³	Zusammensetzung in Vol.-%			Konditionierung (LPG)		Geruchsschwelle c in µg/m³	K-Wert c in µg/m³
			Methan	Propan	CO ₂	Olefine	Odoriermittel		
1	S-Free	13,3				Nullproben		0,4874	16,6
2	Scentinel E	6,4	93	5	2	keine	keine	0,0151	0,59
3	THT	15,1						0,7602	21,1
4	S-Free	12,5						0,5241	17,3
5	Scentinel E	6,1	93	3	2	2 Prozent Propan	keine	0,0160	0,52
6	THT	14,6						0,6806	20,9
7	S-Free	12,2					Methyl-	0,5472	20,0
8	Scentinel E	6,0	93	3	2	2 Prozent Propan	Ethyl-	0,0188	0,73
9	THT	10,4					Merkaptan	0,4620	15,2

Quelle: DVGW-EBI



Quelle: DVGW-EBI

überschritten [8]. Sowohl der Gesamtschwefelgehalt als auch der Abdampfdruck nahmen über den Messzeitraum ab, insbesondere nach dem Einsatz von unodoriertem Flüssiggas. Die schwerflüchtigen und geruchsintensiven Substanzen (z. B. Disulfide) aus dem Flüssiggas haben wahrscheinlich im Rohrleitungsnetz Ablagerungen gebildet (siehe Kapitel „Mögliche chemische Reaktionen“), die den spezifischen Geruch des Erdgasodoriermittels überdeckten. Der spezifische Geruch wird sich wahrscheinlich erst längerfristig wieder einstellen, da die Ablagerungen nur sehr langsam ausgetragen werden und weiterhin Austauschreaktionen stattfinden.

Zwei Messkampagnen wurden an mit THT odorierten Biogaseinspeiseanlagen und deren angeschlossenen Verteilernetzen durchgeführt. Auch in diesen Verteilernetzen wurde der spezifische THT-Geruch durch die im Flüssiggas vorhandenen und ins Gas eingebrachten Schwefelverbindungen (Disulfide) überdeckt. Beim THT kommt es in erster Linie nicht zu chemischen Reaktionen mit den Schwefelverbindungen aus dem Flüssiggas, sondern zu einer Geruchsüberdeckung bzw. einer Adsorption an Ablagerungen. Nach Umstellung auf unodoriertes Flüssiggas stellt sich der spezifische Geruch des THT relativ schnell wieder ein.

Olfaktorische Untersuchungen im Laboratorium

Im Rahmen der olfaktorischen Untersuchungen wurden insgesamt neun Prüfgase mit den Odoriermitteln THT, Gasodor S-Free und Scentinel E in drei verschiedenen zusammengesetzten Biogasen untersucht (Tab. 6). Zunächst wurden normkonforme Messungen zur Bestimmung der Geruchsschwelle und des K-Wertes durchgeführt. Die Zusammensetzung der neun Prüfgase und die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in Tabelle 6 dargestellt. Die Geruchsschwelle des schwefelfreien Odoriermittels lag im Bereich von vormaligen Messungen [9, 10].

Beim THT haben sich die Geruchsschwellen insbesondere bei Vorhandensein von Propen und Flüssiggasodoriermittel etwas verkleinert und beim Scentinel E etwas vergrößert, d. h., dieses Odoriermittel wurde später wahrgenommen. Auch bei der K-Wert-Bestimmung (Intensität) zeigte sich der Einfluss des Propen bzw. des Flüssiggasodoriermittels bei den drei Erdgasodoriermitteln. Der K-Wert des Gasodor S-Free blieb im Vergleich zu vormaligen Messungen sehr ähnlich, THT wurde etwas intensiver wahrgenommen und Scentinel E wurde etwas schwächer als in den vormaligen Messungen

Abb. 8: Ergebnisse der Geruchsintensität nach DVGW-Arbeitsblatt G 280-1

Tabelle 7: Maßnahmen zur Sicherstellung der Geruchswahrnehmung im Verteilernetz (Auswahl)

Flüssiggas	Einsatz von unodoriertem Flüssiggas
	Eingangs-Qualitätskontrolle des Flüssiggases
	Reinigung des Flüssiggastanks
	Entnahme aus der Flüssigphase
	Einrichtung einer eigenen Brennwertzone
Biogas-aufbereitung	Vermeidung von Sauerstoff im Gas
	Abtrennung von geruchsrelevanten (evtl. reaktiven) Substanzen
	Austrag von technischen Flüssigkeiten vermeiden
Verteilernetz	Überprüfung der Odoriermittelkonzentration, inkl. Geruchskontrollen
	Analyse der Gasbeschaffenheit
	Anpassung des Messprogramms (Messpunkte und Häufigkeit)

Quelle: DVGW-EBI

gen beurteilt. Die Ergebnisse der normkonformen K-Wert-Bestimmungen zeigen nicht die deutlich veränderte Geruchsintensität, die in den betroffenen Verteilernetzen beobachtet wurde. Dies hat wahrscheinlich zwei Gründe: Die normkonforme Bestimmung des K-Wertes findet mit geschulten Probanden unter definierten Prüfbedingungen statt und die neun verwendeten Prügase enthielten keine Disulfide, die im Wesentlichen für die Geruchsveränderung – insbesondere der Merkaptangemische – verantwortlich waren.

Des Weiteren wurden nicht-normkonforme olfaktorische Messungen an einem vergleichenden Olfaktometer durchgeführt. **Abbildung 8** zeigt, dass die Geruchsintensität des Merkaptangemisches Scentinel E bei Vorhandensein von Propen und Flüssiggasodoriermitteln gegenüber der Nullprobe abnimmt. Dabei haben von den 40 befragten Personen 20 Prozent die Geruchsintensität als „sehr schwach“ und „schwach“ beschrieben. Das reine Scentinel E der Nullprobe wurde mit 10 Prozent in diese Kategorie eingeordnet. Beim THT wurde die Geruchsintensität durch das Vorhandensein von Propen bzw. Propen und Flüssiggasodoriermitteln gegenüber der entsprechenden Nullprobe etwas verringert und beim Gasodor S-Free verstärkt.

Die 40 Personen beurteilten immer auch die Geruchscharakteristik der neun Prügase jeweils im Vergleich zur jeweiligen Nullprobe. Das Ergebnis zeigte, dass das Vorhandensein von Flüssiggasodoriermitteln neben der Geruchsintensität auch die Geruchscharakteristik

der Erdgasodoriermittel verändern kann. Die detaillierten Ergebnisse der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten olfaktorischen Untersuchungen wurden in „Olfaktorische Untersuchungen zur Odorierung von Biogas“ Anfang 2016 veröffentlicht [11].

Fazit und Handlungsempfehlungen

Mit der Flüssiggaskonditionierung des Biogases wurde die wesentliche Ursache für die Geruchsveränderungen der Erdgasodoriermittel im Verteilernetz gefunden. Das Flüssiggas enthält als Odoriermittel Methyl- und Ethylmerkaptan. Diese können bereits im Flüssiggas gemischte, knoblauchartig riechende Disulfide bilden, die dann durch die Konditionierung ins Biogas und ins Verteilernetz gelangen. In den umfangreichen Untersuchungen wurden neben den Disulfiden auch weitere Schwefelverbindungen insbesondere im Flüssiggas nachgewiesen. Bei der Verwendung von Merkaptangemischen wie beispielsweise Scentinel E bzw. Spotleak 1009 war die Geruchsveränderung des Gases im Verteilernetz teilweise gravierend.

Aus den Ergebnissen des Forschungsvorhabens konnten verschiedene Handlungsempfehlungen zur Aufrechterhaltung des Sicherheitsniveaus bei der Biogasodorierung abgeleitet werden (**Tab. 7**). Diese werden bei der derzeitigen Überarbeitung des DVGW-Arbeitsblattes G 280-1 „Gasodorierung“ berücksichtigt.

Zur Vermeidung des sicherheitsbedenklichen Zustands der Veränderung der Geruchswahrnehmung ist die wesentliche Empfehlung der Einsatz von unodoriertem Flüssiggas. Dieses enthält kein Ethylmerkaptan und in der Regel auch weniger andere Schwefelverbindungen. Damit können die erwähnten chemischen Reaktionen (Bildung von Disulfiden) oder eine Geruchsüberdeckung des verwendeten Erdgasodoriermittels minimiert werden. Des Weiteren sollten regelmäßige Flüssiggastankreinigungen vorgesehen werden, sodass es nicht zur Bildung von dickflüssigen Ablagerungen und Kondensaten im Tanksumpf kommen kann. Die Entnahme des Flüssiggases sollte aus der Flüssigphase des Gases erfolgen, um Anreicherungen der Schwefelverbindungen im Gas mit sinkender Tankfüllung zu vermeiden. Als Alternativmaßnahme zur Flüssiggaskonditionierung kann die Einrichtung einer eigenen Brennwertzone zur Vermeidung der Konditionierung mit Flüssiggas empfohlen werden.

Des Weiteren sollte der Sauerstoffeintrag in das Biogas, z. B. bei der Biogasaufbereitung, zur Entschwefelung vermieden werden. Die Spurenstoffe (z. B. H₂S, Ammoniak) sollten erfasst, geruchsrelevante Substanzen aus den Substraten müssen sicher abgetrennt und der Austrag von technischen Flüssigkeiten (z. B. Amine, Glykole) minimiert werden. Im Verteilernetz sollte bei den Geruchskontrollen im Rahmen der Überprüfung der Odoriermittelkonzentration auch die Geruchscharakteristik des Odoriermittels beachtet werden. Bei Auffälligkeiten sollten die Odoriermittelkontrollmessungen vermehrt durchgeführt und auch die am Messpunkt vorliegende Gasbeschaffenheit untersucht werden. ■

Literatur

- [1] Graf F., K. Kröger, 2008: Ändert sich die Geruchswahrnehmung mit der Umstellung auf schwefelfreie Odorierung? DVGW energie | wasser-praxis, Sept. 2008.
- [2] Kröger, K., F. Graf, 2016: DVGW-Geruchsmeldestatistik – deutschlandweite Erfassung und statistische Auswertung. DVGW energie | wasser-praxis, Mai 2016, S. 136 – 141.
- [3] Schmitt, G., R. Forster, 2015: Unexpected Effect of Small Oxygen Concentrations in Sales Gas on Element Currents Between Pipeline Steel and Magnetite from Black Powder. NACE CORROSION Symposium, Dallas (Texas), Paper NACE-2015-5587.
- [4] Karaulova, E.N., 1988: Reactions of Saturated Cyclic Sulphides. Russian Chemical Reviews 57 (7), 1131-1169.
- [5] Stille, J.K., J.A. Empen, 1967: Polymerization of Cyclic Sulfides. Journal of Polymer Science: Part A-1 (5), 273 – 285.
- [6] Yanagihara, N., S. Tanikawa, N. Suzuki, M. Rivera, T. Ogura, 1997: Formation of Tetramethylene Sulfoxide via Oxidation of Tetrahydrothiophene by Copper(II). Main Group Chemistry 2, 161 – 163.
- [7] Hurt, C. D., L.L. Gershbein, 1947: Reactions of Mercaptans with Acrylic and Methacrylic Derivatives. J. Am. Chem. Soc., 1947,69 (10), pp 2.328 – 2.335.
- [8] DIN 51622: Flüssiggase: Propan, Propen, Butan, Buten und deren Gemische – Anforderungen. Deutsche Norm. Dezember 1985.
- [9] Graf F., K. Kröger, 2009: Olfaktorische und analysetechnische Untersuchungen von Odoriermitteln und von Odoriermittelmischungen. gwf Gas/Erdgas 150 (2009) Nr. 1, S. 58–67.
- [10] Kröger, K., F. Graf, 2013: Einfluss des Grundgases auf olfaktorische Charakteristika von Odoriermitteln. gwf Gas/Erdgas 154 (2013) Nr. 3, S. 172–178.
- [11] Kröger, K., F. Graf, 2016: Olfaktorische Untersuchungen zur Odorierung von Biogas. gwf Gas+Energie. DIV Deutscher Industrieverlag GmbH. Heft 3-4/2016 (157). S. 264–271.

Die Autoren

Dipl.-Ing. (FH) Kerstin Kröger ist Projektingenieurin am DVGW-EBI und war im Rahmen dieses Projektes Projektleiterin.

Dr. Frank Graf ist Leiter der Gastechnologie an der DVGW-Forschungsstelle des Engler-Bunte-Instituts.

Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel ist Gruppenleiter an der DVGW-Forschungsstelle des Engler-Bunte-Instituts.

Dr. Rüdiger Forster ist Leiter der Gaschromatographie im Kompetenzzentrum Gasqualität der Open Grid Europe GmbH.

Heribert Kaesler ist Leiter des Kompetenzzentrum Gasqualität der Open Grid Europe GmbH.

Dr. Daniela Baumann ist Projektleiterin Analytik in der Gaschemie/Gasauaufbereitung an der DBI-Gas- und Umwelttechnik GmbH.

Udo Lubenau ist Fachgebietsleiter der Gaschemie/Gasauaufbereitung an der DBI-Gas- und Umwelttechnik GmbH.

Kontakt:

Kerstin Kröger
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie
Gastechnologie
Engler-Bunte-Ring 3, 76131 Karlsruhe
Tel.: 0721 96402-22
E-Mail: kroeger@dvgw-ebi.de
Internet: www.dvgw-ebi.de

Dr. Rüdiger Forster
Open Grid Europe GmbH
Gladbecker Str. 404, 45326 Essen
Tel.: 0201 36421-8620
E-Mail: ruediger.forster@open-grid-europe.com
Internet: www.open-grid-europe.com

Dr. Daniela Baumann
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Karl-Heine-Str. 109/111, 04229 Leipzig
Tel.: 0341 24571-72
E-Mail: daniela.baumann@dbi-gruppe.de
Internet: www.dbi-gut.de



innovativ



zuverlässig



wirtschaftlich



intuitiv



langweilig



ORANGE!



www.sewerin.com

