

# Entfernung von geruchsrelevanten Begleitstoffen aus Biogas

Biogasbegleitstoffe können **den sicherheitsrelevanten Warngeruch von odorierten Gasen verändern**. Vor diesem Hintergrund hat das DVGW-Forschungsvorhaben BiOdor mögliche Quellen und Senken geruchsaktiver Begleitstoffe bei der Biogasproduktion untersucht. **Als relevante Stoffgruppe wurden dabei Terpene ausgewählt**, die als sekundäre Pflanzenstoffe z. B. in Zitrusfrüchten vorkommen und mit dem pflanzenstämmigen Substrat in die Biogasanlage gelangen. **Aus den Ergebnissen wurden Handlungsempfehlungen zur Vorbeugung der Geruchsveränderungen abgeleitet**, die in das DVGW-Regelwerk einfließen können.

von: Peter Kussin, Kerstin Kröger, Jochen Schütz, Friedemann Mörs & Dr. Frank Graf (alle: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie)

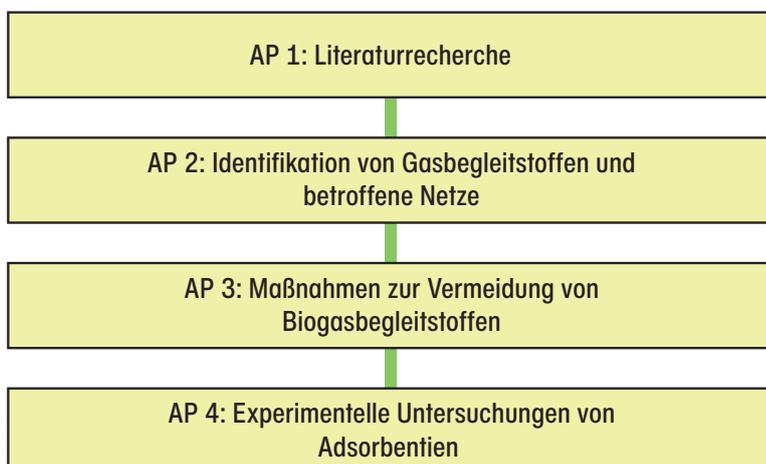
**B**ei verschiedenen deutschen und europäischen Netzbetreibern wurden in den letzten Jahren Geruchsüberdeckungen des eingesetzten Odoriermittels durch Biogasbegleitstoffe beobachtet. Ursache für diese Überdeckungen sind leichtflüchtige und niedrigkonzentrierte Biogasbegleitstoffe wie beispielsweise Terpene (z. B. in Form von D-Limonen). Die Odorierung und der damit verbundene Warngeruch des verteilten Gases sind jedoch wesentliche Sicherheitsmaßnahmen des Gasfachs, um die Bevölkerung bei Gasaustritten zu warnen und so zu schützen. An der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurden zu den Problemen der Geruchsstabilität von Gasen der öffentlichen Gasversorgung bereits mehrere Forschungsvorhaben durchgeführt [1–3], bei denen u. a. der olfaktorische Einfluss von Odoriermittelmischungen auf den Gasgeruch sowie weitere

Charakteristika ausgewählter Odoriermittel in Erdgasen bestimmt worden sind.

Ziel des DVGW-Forschungsvorhabens BiOdor war es, die geruchsintensiven Biogasbegleitstoffe zu identifizieren und organisatorische und technische Vorschläge zur Vorbeugung der Geruchsveränderungen im Verteilnetz zu entwickeln. Die Struktur des Projekts ist in **Abbildung 1** dargestellt.

Im Arbeitspaket 1 (AP 1) wurden zunächst die entsprechenden Anforderungen aus dem DVGW-Regelwerk zusammengestellt. Gleichzeitig wurde eine Literaturrecherche zu geruchsintensiven Gasbegleitstoffen, die sich im aufbereiteten Biomethan befinden können, durchgeführt. Aus dieser Recherche wurden anschließend Schlüsselkomponenten für die nachfolgenden Laborarbeiten abgeleitet. Im Arbeitspaket 2 (AP 2) wurden Probenahmen und Laboranalysen von Rohbiogas und Biomethan an fünf verschiedenen Biogasanlagen durchgeführt. Die Probenahmetechniken und die Analytik der identifizierten Schlüsselkomponenten waren vorab im Laboratorium entwickelt bzw. spezifiziert worden. Des Weiteren wurde eine Umfrage bei Biogasanlagen- und Netzbetreibern bezüglich festgestellter Geruchsanomalien durchgeführt. Im Arbeitspaket 3 (AP 3) wurden Maßnahmen zur Vermeidung des Auftretens von Geruchsveränderungen im Verteilnetz aufgezeigt. Hierzu wurde der allgemeine Biogasanlagenbetrieb betrachtet und die potenziellen Entstehungsbedingungen für geruchsbeeinflussende Verbindungen abge-

Abb. 1: Übersicht über die Projektstruktur und Arbeitspakete des DVGW-Forschungsvorhabens BiOdor



Quelle: DVGW-EBI

schätzt. Das vierte Arbeitspaket (AP 4) umfasst experimentelle Untersuchungen zur adsorptiven Entfernung von Geruchsbildnern aus der Gasphase, wobei die Bestimmung der Beladungskapazität kommerzieller Adsorbentmaterialien im Fokus stand.

### Kernergebnisse der Literaturrecherche

Die Literaturrecherche aus dem AP 1 ergab, dass es im DVGW-Regelwerk derzeit keine Limitierung für die Terpene, die zur Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, kurz: VOC) gehören, gibt. Lediglich im DVGW-Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“ wird die Veränderung der olfaktorischen Eigenschaften des Grundgases durch eine Zumischung von Zusatz- bzw. Austauschgasen untersagt [4]. Das DVGW-Arbeitsblatt G 280 empfiehlt darüber hinaus den Einsatz von unodoriertem Flüssiggas bei der Brennwertanpassung zur Reduktion schwefelhaltiger Substanzen im Biomethan. Beide DVGW-Arbeitsblätter verweisen auf die ggf. notwendige Abtrennung der geruchsrelevanten Substanzen. Ein italienisches Projekt [5] untersuchte die Auswirkungen einiger störender Substanzen (darunter auch Terpene) auf den Geruch THT- und TBM-odorierten Biomethans, ohne jedoch abschließende Ergebnisse zu gewinnen. Des Weiteren wurden von den Autoren der gesichteten Literatur die Komponenten 3-Caren, D-Limonen, p-Cymol und  $\alpha$ -Pinen als häufig auftretende Terpene im Biogas bewertet [5–11]. Daher wurden diese Komponenten als geeignete Referenz dieser Stoffgruppe für die weitere Projektarbeit definiert.

### Betreiberbefragung

Um einen Überblick über die von Geruchsveränderungen betroffenen Biogaseinspeiseanlagen (BGEA) in Deutschland zu erhalten, wurde im Rahmen des Projektes eine Befragung unter den Betreibern dieser Anlagen durchgeführt. Von den insgesamt 160 angeschriebenen BGEA-Betreibern sendeten 41 die von ihnen ausgefüllten Fragebögen zurück. Die Auswertung dieser

Fragebögen ergab, dass eine Geruchsveränderung des aufbereiteten Biomethans durch geruchsintensive Verbindungen nur für wenige Anlagen (10 Prozent) angezeigt wurde. Bei einer Anlage führt der Betreiber die Geruchsveränderung auf Terpene zurück, bei zwei Anlagen wurden die Geruchsveränderungen durch den Einbau zusätzlicher Aktivkohlefilter beseitigt. Eine klare Korrelation zwischen Geruchsveränderung und zugeführtem Substrat bzw. Prozesskette kann aus der Umfrage nicht abgeleitet werden – dies bedeutet, dass das Auftreten von Geruchsveränderung immer von den spezifischen Betriebsbedingungen abhängt.

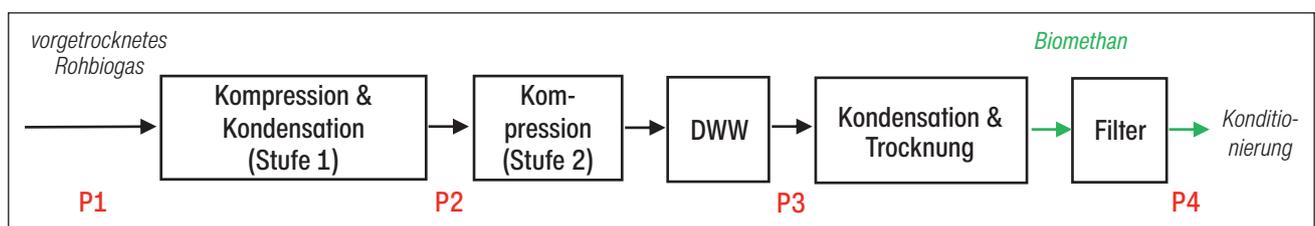
### Beprobung von Biogasanlagen

Um nähere Informationen hinsichtlich des Auftretens geruchsaktiver Biogasbegleitstoffe unter Betriebsbedingungen zu gewinnen, wurden insgesamt fünf Biogasanlagen (BGA) der beteiligten Projektpartner ausgewählt und jeweils an unterschiedlichen Prozessabschnitten beprobt (Abb. 2).

Für die quantitative Bestimmung von Terpenen aus der Gasphase wurde eine Analysemethode, die auf der Kopplung von Gaschromatografie und Massenspektroskopie (GC-MS) basiert, erstellt. Darüber hinaus entwickelten die Forscherinnen und Forscher ein geeignetes Probenahmeverfahren, basierend auf einer Anreicherung in einem Lösungsmittel.

Bei allen fünf betrachteten Anlagen wurden Terpene im Rohbiogas nachgewiesen, wobei insbesondere D-Limonen als Hauptkomponente unter den Terpenen identifiziert werden konnte. Da die Rohbiogas-Proben einer Anlage vergleichsweise hohe Terpenkonzentrationen aufzeigten, wurden sie qualitativ genauer per Massenspektroskopie untersucht, wobei eine Vielzahl weiterer Terpene identifiziert werden konnte. Bei einer weiteren Anlage gelangten zwar p-Cymol und D-Limonen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,1 ppm) über die gesamte Prozesskette in das Produktgas (Biomethan), die Betreiber haben jedoch für diese Anlage ▶

Abb. 2: Eine ausgewählte Biogasanlage mit Orten der Probenahmen (P1-P4)



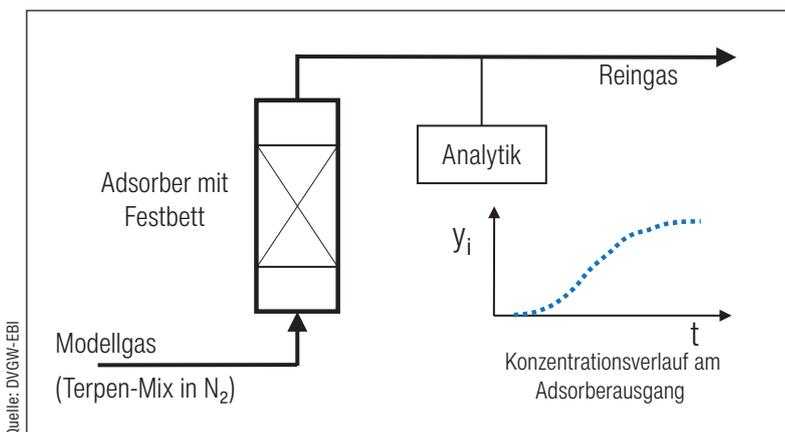
keine Geruchsänderungen angezeigt. Eine klare Korrelation zwischen Substrat und Terpenkonzentration im Gas konnte aus den Ergebnissen folglich nicht abgeleitet werden.

### Maßnahmen zur Reduktion von Terpenen in Biomethan

Der Eintrag von Terpenen in das BGA-System kann nur über das zugeführte Substrat stattfinden, da Terpene keine Bestandteile von Hilfsstoffen zum Betrieb einer BGA sind. Als terpenhaltige Substrate kommen vorwiegend Abfälle aus Lebensmitteln, Kosmetika, Zitrusfrüchten und Nadelhölzern infrage. Gelingt es, den Anteil terpenhaltiger Komponenten im zugeführten Substrat zu minimieren, so führt dies zwangsläufig zur Senkung der Terpenkonzentrationen im Biorohgas. Der überwiegende Anteil der zugeführten Terpene verbleibt im Substrat bzw. wird im Fermenter zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt [6]. Des Weiteren haben die Autoren den Einfluss verschiedener  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ -Trennverfahren (Druckwasserwäsche, Druckwechseladsorption, Aminwäsche) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Terpene bei den untersuchten BGA zum Großteil während der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus der Gasphase entfernt werden. Anlagen mit Membrantrennung wurden allerdings nicht betrachtet.

Terpene lösen sich nur sehr schlecht im Wasser, wodurch auf den unpolaren Charakter dieser Stoffgruppe geschlossen werden kann. Entsprechend erscheint die Adsorption aus der Gasphase als ein vielversprechendes Verfahren zur Reduktion der Terpenkonzentration. Im Gegensatz zu den imprägnierten oder dotierten Adsorbentmaterialien, die zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung aus Biogas verwendet werden, genügen für die Terpenentfernung Aktivkohlen ohne Zusatzstoffe. Derzeit werden bereits kommerzielle Adsorptionseinheiten zur Terpenentfernung angeboten [7].

Abb. 3: Schematischer Versuchsaufbau



Quelle: DVGW-EBI

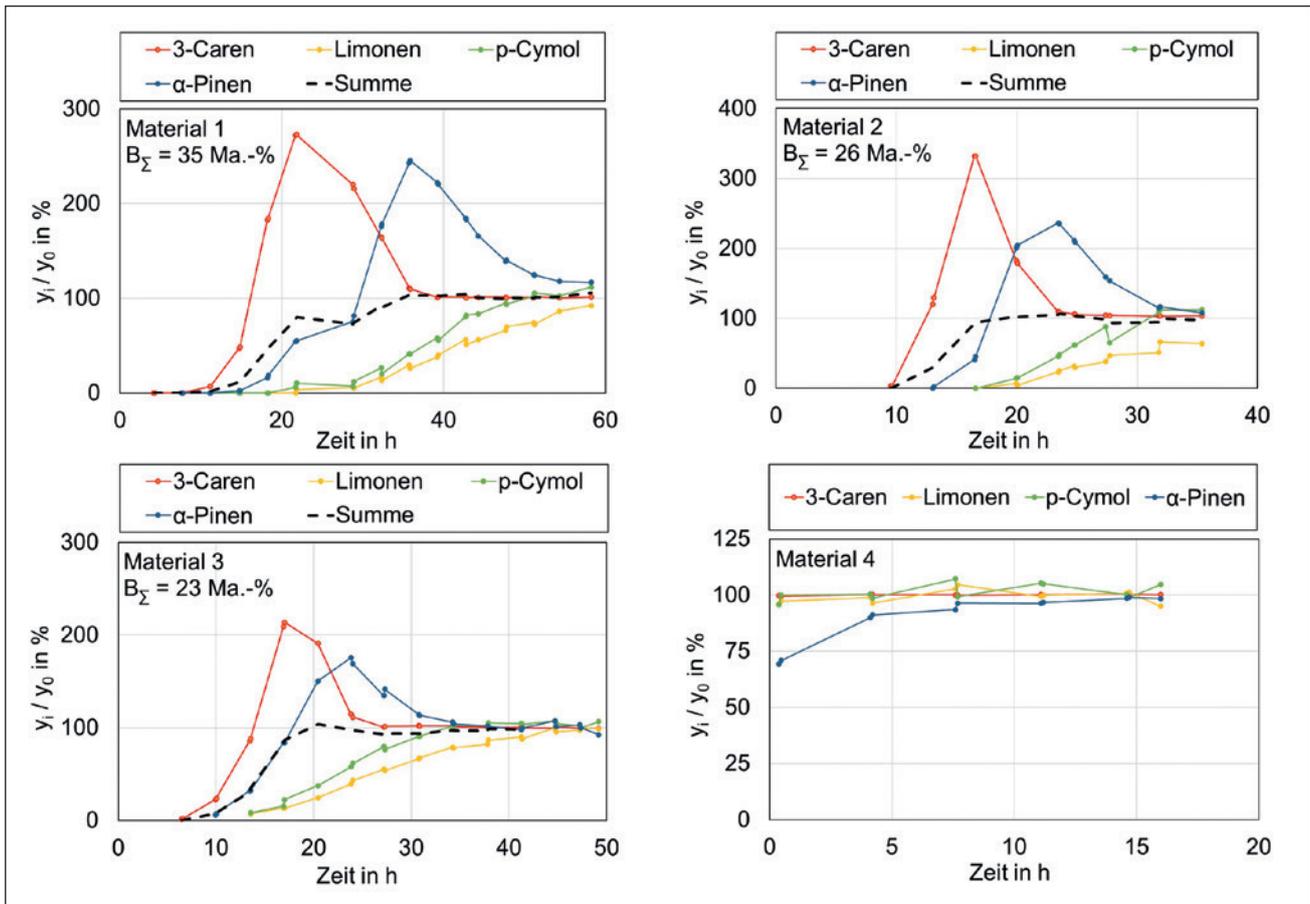
### Experimentelle Untersuchungen zur adsorptiven Entfernung von Terpenen

Für die Bewertung der Terpenentfernung aus der Gasphase mittels Adsorption wurden Laborversuche mit vier kommerziellen Adsorbentien ( $3 \times$  Aktivkohle,  $1 \times$  Zeolith 4A) durchgeführt. Beim Material 1 handelt es sich um eine typische jodimprägnierte Aktivkohle, wie sie beispielsweise zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung aus Biogasströmen verwendet wird. Die Materialien 2 und 3 sind Aktivkohlen, die nach Herstellerangaben zur Terpenentfernung aus Biogas geeignet sind; beide Aktivkohlen sind weder imprägniert noch dotiert. Beim Material 3 handelt es sich dabei um eine thermisch recycelte Aktivkohle. Als Material 4 wurde ein 4A Zeolith, der ebenfalls zu den gängigen Adsorbentien zählt, ausgewählt. Im Gegensatz zu den Materialien 1 bis 3 handelt es sich hierbei jedoch um ein polares Adsorbens. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden Durchbruchkurven (DBK) ermittelt, aus denen für jedes getestete Adsorbens die dynamischen Gleichgewichtsbeladungen für eine definierte Terpenmischung bestimmt wurden. Da es beim BGA-Betrieb im Detail beliebig viele Rohgaszusammensetzungen geben kann, haben die im Rahmen der Laboruntersuchungen ermittelten Beladungen einen orientierenden Charakter. Wenn ein Adsorber für einen konkreten Anwendungsfall ausgelegt werden soll, sind diese Versuche mit der entsprechenden Gasmatrix unter ähnlichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit) durchzuführen.

Als Adsorber wurde ein Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von  $D_I = 10$  mm und einer Länge von  $L_R = 300$  mm verwendet. Das vereinfachte Fließbild zum Versuchsaufbau zeigt **Abbildung 3**. Für die Adsorptionsversuche wurden Gasgemische mit 40 bis 60 ppm Terpenen in Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) verwendet. Durchgeführt wurden die Versuche bei Umgebungstemperatur und -druck.

**Abbildung 4** zeigt die aufgenommenen Durchbruchkurven der einzelnen Gemischkomponenten für die getesteten Materialien. Dabei sind die Molanteile der Komponenten in normierter Form, bezogen auf den Eingangsgehalt ( $y_i/y_0$ ), dargestellt.

Werden Durchbruchkurven von Gasmischungen (Mehrkomponentenadsorption) aufgenommen, so ergeben sich komponentenspezifische Kurven,



Quelle: DVGW-EBI

Abb. 4: Durchbruchkurven an vier kommerziellen Adsorbentien

die sich gegenseitig beeinflussen. Die Unterschiede der Durchbruchkurven-Verläufe einzelner Komponenten aus einer Mehrkomponentenadsorption im Vergleich zu denen aus Versuchen mit nur einer Komponente resultieren aus Verdrängungseffekten durch Koadsorption. Die Beladung der am schwächsten gebundenen Komponente wird daher signifikant reduziert. Verdrängungseffekte zeichnen sich meist durch ein

Überschwingen der Konzentration der verdrängten Komponente am Adsorberausgang aus. Zeitweise kommt es daher zu Werten, die deutlich über den Eingangskonzentrationen der betrachteten Komponenten liegen. Bei allen getesteten Aktivkohlen (Material 1 bis 3) zeigen sich diese Effekte deutlich für die Komponenten 3-Caren und  $\alpha$ -Pinen. Zu allgemeinen Vergleichszwecken ist es für Mehrstoffgemische, die Ver- ▶



## Know-How zählt!

**ODOR von AXESEMRAU – Ihr Spezialist für Odorierungskontrolle und Schwefelmessung**

- Mehr als 35 Jahre Erfahrung in Odorierungskontrolle
- Unkomplizierte Handmessgeräte zur Überprüfung vor Ort
- Zuverlässige und schnelle Ergebnisse

Part of the  TRAJAN Family

 **AXESEMRAU**

drängungseffekte zeigen, meist zweckmäßig, die summarische Beladung ( $B_{\Sigma}$ ) zu verwenden.

In realen Anwendungsfällen handelt es sich bei der adsorptiven Biogasreinigung um eine Mehrkomponentenadsorption. Der Betreiber muss auf Basis der ermittelten Durchbruchkurven Schlüsselkomponenten und deren zulässige Konzentration bestimmen. Diese definieren die Erschöpfung des Materials und somit die Standzeit des Adsorbers. Die Wahl der zulässigen Konzentrationen bei einer flach verlaufenden Durchbruchkurve kann die Standzeit des Adsorbers erheblich beeinflussen. Als Schlüsselkomponenten kommen diejenigen Verbindungen in Betracht, die in der verbleibenden Prozesskette Geruchsveränderungen bewirken können. Die hierfür notwendigen Informationen muss der Betreiber einholen oder aus der eigenen Betriebserfahrung ableiten. Aus den Durchbruchkurven-Versuchen lässt sich mit den ermittelten Materialkapazitäten der Schlüsselkomponenten auch die Adsorberstandzeit für den vorgesehenen Anwendungsmaßstab abschätzen. Mit Kontrollmessungen im späteren Betrieb lässt sich die Standzeit des Adsorbers optimieren.

Die Annahme, dass Terpene infolge ihrer niedrigen Polarität (unpolar) vorzugsweise an Aktivkohlen adsorbieren, wurde in einem Versuch mit einem polaren Adsorbens (A4-Zeolith) überprüft. Dabei zeigten die Terpene nahezu keine Wechselwirkungen mit dem polaren Adsorbens.

Die Versuchsergebnisse führen zu den folgenden Thesen:

- Terpene werden sehr gut an un behandelter Aktivkohle adsorbiert.
- Je nach Gasmatrix können für Aktivkohle dynamische Beladungen > 20 Massenprozent (Ma.-%) Terpenen, bezogen auf die Aktivkohlemasse, realisiert werden.
- Zwischen den einzelnen Terpenen kommt es auf Aktivkohle zu ausgeprägten Verdrängungseffekten infolge von Koadsorption.

Insgesamt bestätigen die gemachten Versuchsergebnisse die Empfehlung zur adsorptiven Entfernung von Terpenen aus dem Biogas.

### Kernergebnisse und Handlungsempfehlungen

Das DVGW-Regelwerk weist zwar keine Grenzwerte für die VOC-Gruppe der Terpene aus. In den DVGW-Arbeitsblättern G 260 und G 280

wird allerdings grundsätzlich die Veränderung der olfaktorischen Eigenschaften des Grundgases durch Zumischung von Zusatz- bzw. Austauschgasen untersagt; ggf. sind die Gase aufzubereiten.

Grundsätzlich muss bei der Biogasproduktion von Terpenen in der Gasmatrix ausgegangen werden. Daraus ergibt sich die Empfehlung, in angemessenen Abständen Kontrollmessungen hinsichtlich des Terpenanteils im Gas durchzuführen. Hohe Terpengehalte im Rohbiogas resultieren aus Substraten, die einen hohen Anteil an terpenhaltigen Komponenten aufweisen (z. B. Schalen von Zitrusfrüchten). Die Auswertung einer Umfrage unter BGEA- und BGA-Betreibern im Rahmen des Projektes bestätigte, dass es nur in wenigen Fällen zu Geruchsanomalien kommt.

Für die Beprobung der Gasphase zur Terpenanalyse hat sich die Anreicherung in Cyclohexan als zweckmäßig erwiesen. Im Projekt zeigten sich die im Waschmittel angereicherten Terpene über einen Zeitraum von zehn Tagen als chemisch stabil. Als Analysetechnik wurde die GC-MS-Technik gewählt, die sich bei der Terpenanalyse durch eine gute Reproduzierbarkeit und Selektivität auszeichnet.

Die Laborversuche mit kommerziellen Adsorbentien haben gezeigt, dass Terpene sich gut durch Adsorption an Aktivkohle aus dem Gasstrom entfernen lassen. Hierfür muss die Aktivkohle weder imprägniert noch dotiert sein. Nach Ergebnissen der Laborversuche zur Terpenadsorption erscheinen Beladungen von > 20 Ma.-% als realisierbar. Je nach Höhe der Eingangskonzentrationen können daher lange Standzeiten für eine Adsorbenerfüllung erwartet werden.

Insgesamt wird empfohlen, sowohl Kontrollmessungen für Terpene und andere geruchsrelevante Komponenten als auch die Adsorption zur Entfernung von geruchsrelevanten Verbindungen in den relevanten Regelwerksblättern zu verankern (z. B. in den DVGW-Regelwerken G 260, G 280, G 265-1 und G 269). ■

#### Literatur

- [1] Kröger, K., Graf, F.: Einfluss des Grundgases auf olfaktorische Charakteristika von Odoriermitteln, in: gwf-Gas | Erdgas, März 2013, S. 172-178.
- [2] Kröger, K.: Bestimmung weiterer Charakteristika von ausgewählten Odoriermitteln in Erdgasen: Abschlussbericht: G 1/04/10, Karlsruhe 2012.
- [3] Kröger K. et al.: Bewertung des Sicherheitsniveaus bei der Odorierung von eingespeistem Biogas: Abschlussbericht G201304, Karlsruhe 2016.
- [4] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.: DVGW-Arbeitsblatt G 260: Gasbeschaffenheit, September 2021.

- [5] Salati, E.: Odorisation Interferences in Biomethane, online unter [www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjn5PjBisb6AhWGhPOHHcmIB-34QFnoECAQQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.en-tran-ce.org%2Fcustom%2Fuploads%2F2019%2F1%2Fp1.3-Salati.pdf&usq=AOvVaw1FBfXfweojMvJeStkRwj50](http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjn5PjBisb6AhWGhPOHHcmIB-34QFnoECAQQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.en-tran-ce.org%2Fcustom%2Fuploads%2F2019%2F1%2Fp1.3-Salati.pdf&usq=AOvVaw1FBfXfweojMvJeStkRwj50), abgerufen am 19. Dezember 2022.
- [6] Nylén, M.: Terpenes-in-biogas-plants-digesting-food-wastes-energiforskrapport-2017-350, online unter <https://energiforskmmedia.blob.core.windows.net/media/22208/terpenes-in-biogas-plants-digesting-food-wastes-energiforskrapport-2017-350.pdf>, abgerufen am 19. Dezember 2022.
- [7] Jacobi Services: Entfernung von Terpenen aus Biogas oder Biomethan, online unter <https://services.jacobi.net/de/entfernung-von-terpenen-aus-biogas/>, abgerufen am 21. September 2022.
- [8] Callewaert, J.: Entfernung von Terpenen bei der Erzeugung von Biomethan, online unter [www.desotec.com/de/carbonology/anwendungsfalle/entfernung-von-terpenen-bei-der-erzeugung-von-biomethan](http://www.desotec.com/de/carbonology/anwendungsfalle/entfernung-von-terpenen-bei-der-erzeugung-von-biomethan), abgerufen am 13. September 2022.
- [9] Schelleckes, B.: EnviThan: Betreiberrunde 2020 – Biogas und Gasbegleitstoffe, 2020.
- [10] Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases, online unter <https://phytochem.nal.usda.gov/phytochem/search>, abgerufen am 19. September 2022.
- [11] Wolkoff, P.: Organic compounds in office environments, sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry“, in: Indoor Air, S. 7–19, 2006.

## Die Autoren

**Peter Kussin** ist Projektingenieur mit langjähriger Erfahrung im Bereich der Gasaufbereitung an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

**Kerstin Kröger** ist Projektingenieurin mit langjähriger Erfahrung in den Bereichen Gasodorierung und oberirdische Überprüfung von Gasleitungen an der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

**Jochen Schütz** ist Leiter des Brennstofflabors an der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

**Friedemann Mörs** ist Leiter der Gruppe Verfahrenstechnik an der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

**Dr. Frank Graf** leitet die Bereiche Gastechologie und Innere Dienste an der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

Kontakt:

Peter Kussin

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
des Karlsruher Instituts für Technologie

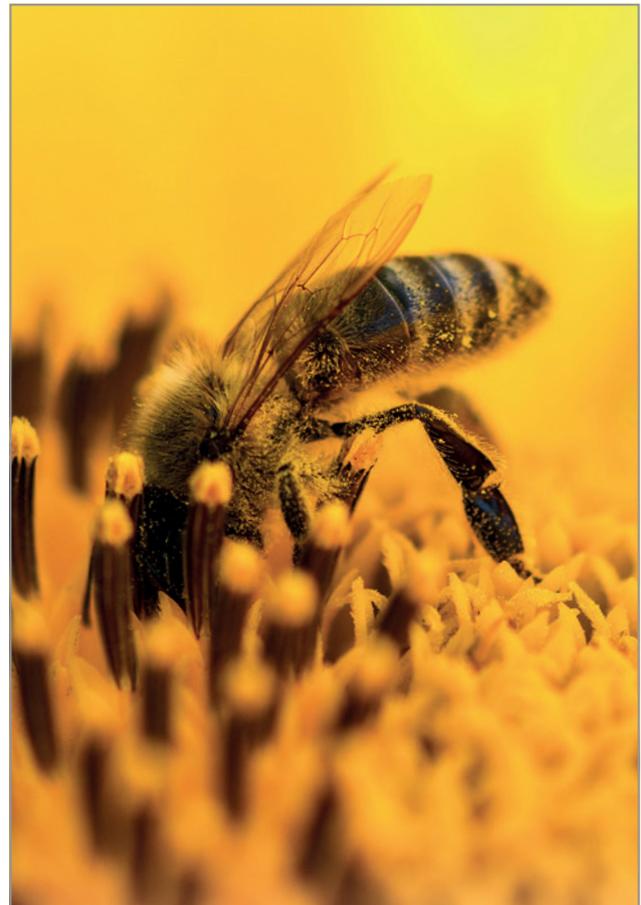
Engler-Bunte-Ring 1-9

76131 Karlsruhe

Tel.: 0721 608-41272

E-Mail: [kussin@dvwg-ebi.de](mailto:kussin@dvwg-ebi.de)

Internet: [www.dvbw-ebi.de](http://www.dvbw-ebi.de)



**Zu Besuch bei den Bienen**  
Wissenswertes für Kinder:  
Lesen, Malen, Rätseln  
Art.-Nr.: 310977

**Blumensaatmischung**  
„Bienenglück“

Art.-Nr.: 310898

**Jetzt Werbeartikel bestellen!**  
**Telefon: +49 228 9191-40**  
oder unter **shop.wvgw.de**

Kompetenz:  
Energie & Wasser.

**wvgw**