

Odourisation

WP2 – Odourisation

D2.2 – Influence of sulphur containing odorant on end use appliances

Status: final

Document summary

Corresponding author

Corresponding author	Harm Vlap
Affiliation	DNV
Email address	Harm.Vlap@dnv.com

Document history

Version	Date	Author	Affiliation	Summary of main changes
1	21-07-2021	Vlap	DNV	First draft
2	24-08-2021	Vlap	DNV	Second draft (after review of the steering committee)
3	01-09-2021	Vlap	DNV	Final draft. Ready for approval
4	22-11-2021	Vlap	DNV	Final (approved) version

Dissemination level

Dissemination Level		
PU	Public	X
R1	Restricted to <ul style="list-style-type: none"> Partners including Expert Assessment Group Other project participants including Sounding Board External entity specified by the consortium (please specify) 	
R2	Restricted to <ul style="list-style-type: none"> Partners including Expert Assessment Group Other project participants including Sounding Board 	
R3	Restricted to <ul style="list-style-type: none"> Partners including Expert Assessment Group 	

Document approval

Partner	Name	Role
Kiwa	Erik Polman	<u>Project partner</u>
Stedin	Frank van Alphen	<u>Steering group</u>
Liander	Johannes de Bruin	<u>Steering group</u>
Gasunie	Jelle Lieffering	<u>Steering group</u>
		Complete HyDelta Supervisory Group

Executive summary

In order to detect natural gas leaks in the built environment, the gas in the public distribution network is odorised. To maintain at least the same level of safety, hydrogen in the public distribution network will also have to be odorised. The final choice of the odorant for hydrogen has not yet been made, but there are good arguments for choosing tetrahydrothiophene (THT), which is also used in natural gas. The big advantage is that people in the Netherlands are familiar with the smell of THT and also link it to gas leakages. However, the disadvantage is that this odorant contains sulfur, which means that the use of odorized hydrogen is not possible in all end-user applications without pre-cleaning the gas.

Work package 2 of the Hydelta program investigated the effect of sulfur-containing odorants on the various end use applications. This is based on an odorant concentration of 10-40 mg THT/m³(n), corresponding to 3.5-14.5 mg S/m³(n), as specified for natural gas in the Dutch Ministerial Regulation on Gas Quality. A literature study was conducted for the study and additional discussions were held with manufacturers. The following applications have been considered:

- Central heating and hot water boilers;
 - Kitchen appliances;
 - Gas engines;
 - gas turbines;
 - Fuel cells;
 - Feedstock and industry;
 - Other applications, such as decorative fireplaces, outdoor heaters and patio heaters.
- The impact of other gas quality parameters, the maturity and (economic) feasibility of the applications and the options for cleaning fell outside the scope of this study.

The results have shown that no insurmountable problems are to be expected for combustion equipment, such as central heating and hot water boilers, kitchen appliances, ornamental fireplaces, outdoor stoves and patio heaters, and gas engines when using hydrogen that is odorized with a sulfur-containing odorant, such as THT.

While these applications are relatively robust for low concentrations of sulfur (<14.5 mg S/m³(n)) in the hydrogen, fuel cells are very sensitive to these impurities. The presence of sulfur in the hydrogen leads to irreversible damage to the fuel cell. This is an accumulating process, which already occurs at sulfur concentrations of 1 ppm (1.4 mg S/m³(n)).

The development of hydrogen-driven gas turbines is still in full swing. Little is therefore currently known about the hydrogen specification ultimately required for gas turbines. In principle, gas turbines fall under ISO 14687 grade B, with a specified sulfur concentration of 10 molppm, corresponding to approximately 14 mg S/m³(n). This concentration corresponds to the maximum specification that currently applies to natural gas distributed in the Netherlands. It is known from the past that natural gas-fired turbines are suitable for this sulfur load. It is up to the suppliers to make the gas turbines still to be developed suitable for this sulfur load.

For feedstock applications, where the hydrogen is used directly in the production process, impurities such as sulphur are highly relevant. These processes are so specific that no general statements can be made about the maximum permissible sulphur content in hydrogen. It is expected, however, that additional cleaning will have to be applied, as is now also the case for odorized natural gas.

It should be noted that almost all feedstock processes are connected to the high-pressure transport system (HTL). It is expected that, in accordance with the current HTL network, the hydrogen backbone will also not be odorised and the sulphur impact will not be increased. The impact of sulphurous hydrogen will therefore not be an issue for these applications.

Samenvatting

Om aardgaslekken in de bebouwde omgeving te kunnen waarnemen wordt het gas in het openbare distributienet geodoriseerd. Teneinde tenminste hetzelfde veiligheidsniveau te kunnen handhaven zal waterstof in het openbare distributienet eveneens dienen te worden geodoriseerd. De definitieve keuze van de odorant voor waterstof is momenteel nog niet gemaakt. Tetrahydrothiofeen (THT) wordt huidige dag in aardgas toegepast. Nadeel is echter dat dit odorant zwavel bevat, waardoor gebruik van geodoriseerd waterstof niet in alle eindgebruikerstoepassingen mogelijk is, zonder het gas vooraf te reinigen. Hierdoor wordt binnen HyDelta onderzocht of er mogelijke zwavelvrije odoranten zijn, die als goed alternatief kunnen dienen.

Binnen werkpakket 2 van het HyDelta programma is onderzocht wat het effect van zwavelhoudend odorant op de diverse eindgebruikerstoepassingen is. Hierbij is uitgegaan van een odorantconcentratie van 10-40 mg THT/m³(n), overeenkomend met 3,5-14,5 mg S/m³(n), zoals voor aardgas is gespecificeerd in de Ministeriële Regeling Gaskwaliteit. Voor het onderzoek is een literatuurstudie uitgevoerd en zijn aanvullende gesprekken gevoerd met fabrikanten. De navolgende toepassingen zijn beschouwd:

- CV- en warmwaterketels;
- Keukenapparatuur;
- Gasmotoren;
- Gasturbines;
- Brandstofcellen;
- Feedstock en industrie;
- Overige toepassingen, zoals o.a. sierhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers.

De impact van andere gaskwaliteitsparameters, de volwassenheid en (economische) haalbaarheid van de toepassingen en de mogelijkheden voor reiniging vallen buiten de scope van dit onderzoek.

Uit het onderzoek is gebleken dat er voor verbrandingsapparatuur, zoals CV- en warmwaterketels, keukenapparatuur, sierhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers, en gasmotoren geen onoverkomelijke problemen zijn te verwachten bij toepassing van waterstof, dat is geodoriseerd met een zwavelhoudend odorant, zoals THT.

Daar waar deze toepassingen relatief robuust zijn voor lage concentraties aan zwavel (<14,5 mg S/m³(n)) in de waterstof, zijn brandstofcellen zeer gevoelig voor deze onzuiverheden. De aanwezigheid van zwavel in waterstof leidt tot irreversibele schade aan de brandstofcel. Dit is een accumulerend proces, dat al optreedt bij zwavelconcentraties van 1 ppm (1,4 mg S/m³(n)).

De ontwikkeling van waterstof gedreven gasturbines is nog in volle gang. Over de uiteindelijk benodigde waterstofsificatie voor gasturbines is dan ook momenteel nog weinig bekend. Gasturbines vallen in principe onder ISO 14687 gradatie B, met een gespecificeerde zwavelconcentratie van 10 molppm, overeenkomend met circa 14 mg S/m³(n). Deze concentratie komt overeen met de maximum specificatie, die nu geldt voor in Nederland gedistribueerd aardgas. Vanuit het verleden is bekend dat aardgasgestookte turbines geschikt zijn voor deze zwavel belasting. Het is aan de leveranciers om de nog te ontwikkelen gasturbines geschikt te maken voor deze zwavelbelasting.

Voor feedstocktoepassingen, waar de waterstof direct in het productieproces wordt toegepast, zijn onzuiverheden, zoals zwavel, zeer relevant. Deze processen zijn dusdanig specifiek zodat er in algemene termen geen uitspraken zijn te doen over het maximaal toelaatbare zwavelgehalte in waterstof. Wel is te verwachten dat er additionele reiniging dient te worden toegepast, zoals nu ook voor geodoriseerd aardgas het geval is.

Er dient te worden opgemerkt dat nagenoeg alle feedstockprocessen zijn aangesloten op het hogedruk transportsysteem (HTL). De verwachting is dat in overeenstemming met het huidige HTL netwerk ook de waterstofbackbone niet zal worden geodoriseerd en de zwavelimpact niet zal worden verhoogd. De impact van zwavelhoudend waterstof zal dan ook geen issue zijn voor dergelijke toepassingen.

Inhoudsopgave

Document summary	2
Executive summary	3
Samenvatting.....	5
1. Inleiding	8
2.1. CV- en warmwaterketels	9
2.2. Keukenapparatuur.....	9
2.3. Gasmotoren.....	9
2.4. Gasturbines	10
2.5. Brandstofcellen	10
2.5.1. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)	10
2.5.2. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).....	11
2.5.3. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC).....	12
2.5.4. Overige systemen	13
2.6. Feedstock en industrie	13
2.7. Overige toepassingen	13
Naast de gebruikelijke-, voorgaand beschreven toepassingen, wordt aardgas ook gebruikt in o.a. sfeerhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers. In deze toepassingen wordt het gas verbrand, gelijk de toepassing in CV- en warmwaterketels en keukenapparatuur.....	13
De verwachting is dan ook dat een lage zwavelconcentratie in waterstof voor deze toestellen niet tot problemen zal gaan leiden en dat de specificaties zullen aansluiten bij die voor de ketels en keukenapparatuur.....	13
3. Conclusies.....	14
4. Referenties	15

1. Inleiding

Om aardgaslekken in de bebouwde omgeving te kunnen waarnemen wordt het gas in het openbare distributienet geodoriseerd. Teneinde tenminste hetzelfde veiligheidsniveau te kunnen handhaven zal waterstof in het openbare distributienet eveneens dienen te worden geodoriseerd [1].

De definitieve keuze van de odorant voor waterstof is momenteel nog niet gemaakt, maar er zijn goede argumenten om te kiezen voor tetrahydrothiofeen (THT), dat ook in aardgas wordt toegepast. Het grote voordeel is dat men in Nederland bekend is met de geur van THT en deze ook linkt aan gaslekkage. Nadeel is echter dat dit odorant zwavel bevat, waardoor gebruik van geodoriseerd waterstof niet in alle eindgebruikerstoepassingen mogelijk is, zonder het gas vooraf te reinigen.

Binnen werkpakket 2 van het Hydelta programma is onderzocht wat het effect van zwavelhoudend odorant op de diverse eindgebruikerstoepassingen is. Hierbij is uitgegaan van een odorantconcentratie van 10-40 mg THT/m³(n), overeenkomend met 3,5-14,5 mg S/m³(n), zoals nu in de Ministeriële Regeling Gaskwaliteit [2] is voorgeschreven.

De impact van andere gaskwaliteitsparameters, alsmede de volwassenheid en (economische) haalbaarheid van de toepassingen en additionele reinigingstechnieken vallen buiten de scope van dit onderzoek. Voor het onderzoek is een literatuurstudie uitgevoerd en zijn aanvullende gesprekken gevoerd met fabrikanten.

2. Eindgebruikerstoepassingen

In de navolgende paragrafen is de impact van zwavel op onderstaande toepassingen voor waterstof beschouwd:

- CV- en warmwaterketels;
- Keukenapparatuur;
- Gasmotoren;
- Gasturbines;
- Brandstofcellen;
- Feedstock en industrie;
- Overige toepassingen, zoals o.a. sierhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers.

2.1. CV- en warmwaterketels

Deze categorie beslaat huishoudelijke toestellen, die worden gebruikt voor warm water en/of het verwarmen van woningen via het centrale verwarmingssysteem. Daarnaast zijn commerciële ketels inbegrepen voor de verwarming van grotere ruimtes en kantoren.

In het algemeen kan gesteld worden dat branders zeer robuust zijn voor de in waterstof aanwezige sporenc componenten, zoals zwavel.

Tijdens de verbranding zal het in de waterstof aanwezige zwavel worden geoxideerd tot zwaveldioxide (SO₂), zoals ook bij aardgasgestookte toestellen het geval is. Het is dan ook te verwachten dat de impact van zwavelhoudend odorant -in het concentratiebereik die nu ook voor aardgas wordt toegepast- nihil zal zijn [3].

2.2. Keukenapparatuur

In principe is het mogelijk om keukenapparatuur, zoals kooktoestellen en ovens, te ontwerpen waarbij gebruik wordt gemaakt van waterstof als brandstof.

Naar verwachting zullen de specificaties voor deze type toestellen niet anders zijn dan die voor CV-toepassingen en worden geen problemen verwacht door lage concentraties aan zwavel in de waterstof. [3]

2.3. Gasmotoren

Aardgasgestookte gasmotoren worden gebruikt voor het produceren van elektriciteit en/of warmte in de gebouwde omgeving (bijvoorbeeld in de tuinbouw, commerciële sector, zwembaden, overheidsgebouwen, enz.) en soms als noodstroomgenerator (bijv. in ziekenhuizen). Het betreft vaak stationaire motoren die op een vast toerental bij optimale belasting en efficiëntie kunnen draaien. Daarnaast zijn er motoren die als aandrijving in voertuigen worden gebruikt.

Nabehandelingssystemen voor het verminderen van de NO_x-emissies kunnen gevoelig zijn voor zwavelhoudende sporenelementen. In het Hy4heat project zijn gasmotorfabrikanten benaderd en zij hebben aangegeven dat voor waterstofmotoren die gebruik maken van SCR (Selective Catalytic Reduction) een zwavellimiet van ca. 10 ppm (ca. 14 mg S/m³n) wenselijk is [4]. Deze limiet komt overeen met de maximale THT-concentratie zoals nu in de MR Gaskwaliteit [2] is gespecificeerd voor aardgas, waardoor mag worden aangenomen dat dit niet tot problemen zal gaan leiden.

2.4. Gasturbines

Er zijn momenteel gasturbines beschikbaar die gebruik kunnen maken van 100% waterstof op basis van diffusieverbranding [5]. Momenteel zijn er nog geen arm voorgemengde systemen, die gebruik kunnen maken van 100% waterstof. EUTurbine heeft zich als doel gesteld om voor 2030 dergelijke gasturbines te ontwikkelen voor 100% waterstof [6].

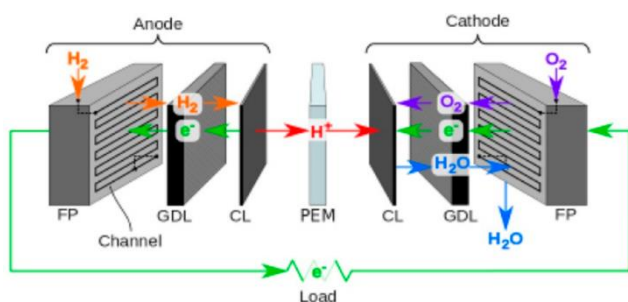
De uiteindelijk benodigde waterstofsamenstelling voor gasturbines is dan ook momenteel nog niet te geven en zal afhankelijk zijn van het ontwerp van de turbine [3]. Gasturbines vallen in principe onder ISO 14687 gradatie B, met een gespecificeerde zwavelconcentratie van 10 molppm overeenkomend met circa 14 mg S/m³(n) [7]. Vanuit het verleden is bekend dat aardgasgestookte turbines geschikt zijn voor deze zwavel belasting. Het is aan de leveranciers om de nog te ontwikkelen gasturbines voor waterstof eveneens geschikt te maken voor deze zwavelbelasting.

2.5. Brandstofcellen

Brandstofcellen kunnen worden gebruikt voor het opwekken van elektriciteit of als vervanging van WKK-toepassingen. Daar waar verbrandingsapparatuur relatief robuust is voor onzuiverheden, zijn brandstofcellen (afhankelijk van het type) zeer gevoelig voor onzuiverheden in waterstof en lucht. In de volgende subparagrafen is de werking van de meest gangbare brandstofcellen kort toegelicht.

2.5.1. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

PEMFC's zijn polymeer membraan gebaseerde kation brandstofcellen. Het werkingsprincipe berust op een proton geleidend membraan waar aan de anodezijde, veelal met behulp van een platina katalysator, waterstof wordt opgesplitst in protonen en elektronen. De protonen worden door het membraan geleid en de elektronen gaan via een extern circuit naar de kathode. Eenmaal aan de kathode worden de elektronen en protonen gecombineerd met de opgesplitste zuurstof-ionen om vervolgens water te vormen.

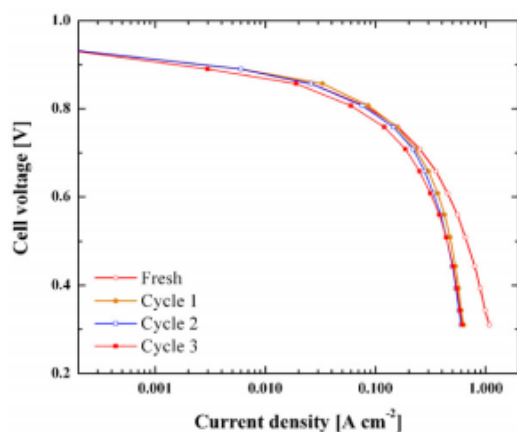


Figuur 1: Schematische weergave PEMFC

Bij lage temperatuur PEM brandstofcellen (LT PEMFC) wordt gebruik gemaakt van een sulfonzuur membraan. De cellen werken bij 60-70 °C. De elektrodes zijn veelal platina gebaseerd met typische belading van 0,05-0,6 mg Pt/cm².

Hoge temperatuur PEM brandstofcellen (HT PEMFC) zijn gebaseerd op een alkalisch membraan, veelal polybenzimidazole (PBI), welke verzadigd is met fosforzuur. Typische bedrijfstemperaturen zijn 130-180 °C. De elektrodes zijn, evenals bij de LT technologie, platina gebaseerd met een belading van 0,4-1 mg Pt/cm².

Zwavelhoudende oxides in één van de reactantgassen hebben degradatie van de brandstofcel tot gevolg [4,8,9]. Na blootstelling aan zwavel is een deel van de degradatie te herstellen door de brandstofcel te reactiveren middels cyclische voltammetrie, maar er zal altijd permanente schade zijn. De zwavelatomen in het molecuul bedekken de platina-atomen in de elektrode, waardoor er geen reactantgas meer bij de platina elektrode kan komen [10]. Waterstofsulfide (H_2S) heeft eveneens degradatie tot gevolg. De twee waterstofionen worden geëlektrolyseerd van het zwavel-ion, waardoor (vast) zwavel overblijft. Dit vaste zwavel hecht zich vervolgens aan het oppervlak van de platina atomen in de elektrode, waardoor deze inert wordt. Dit effect is irreversibel en niet te herstellen [10]. Evenals bij LT PEMFC tolereert de HT PEMFC geen zwavelcomponenten in haar reactanten. De degradatie gaat wel langzamer door de verhoogde temperatuur, de hogere belading en het aanwezige fosforzuur. Op den duur is effect van de verontreiniging wel hetzelfde, namelijk irreversibele degradatie. In alle gevallen is de concentratie onbelangrijk aangezien de degradatie een accumulerend effect is. In de literatuur wordt melding gemaakt van degradaties bij zwavelconcentraties van 1 ppm. [4,12]



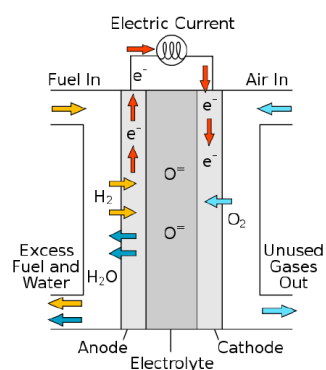
Figuur 2: Degradatie van een brandstofcel [11]

Blootstelling 2 ppm H_2S , waarna meerdere stroom-spannings (IV) curves zijn gemaakt. "Fresh" is een nieuwe MEA, die nog niet is blootgesteld aan H_2S . De opvolgende cycles houden zoveel in als een periode van blootstelling aan 2ppm H_2S . Tussen "Fresh" en "Cycle 1" is een prestatieverschil van bijna 50% waar te nemen. [12]

2.5.2. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Solid Oxide Fuel Cells ofwel vast zuurstof brandstofcellen zijn brandstofcellen welke gebruik maken van keramisch materiaal en die bij 500-1000 °C operationeel zijn. In een SOFC worden zuurstofionen door het membraan geleid in plaats van protonen. Doordat SOFC's bedreven worden op bijzonder hoge temperaturen kan bijna iedere waterstofhoudende bron als anode reactant worden gebruikt. De anode elektrodes bij SOFC zijn veelal van nikkel in een met yttrium-gedoteerd zirkoniumoxide (yttrium-gestabiliseerd zirkonium) keramiek laag. Net zoals de anode is de kathode ook een poreus materiaal, zodat massatransport verzekerd is. Als kathode wordt meestal lanthaan-strontium-manganaat ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) gebruikt. Voor SOFC's is de doteringsgraad ca. 0,16.

Omdat er geen platina wordt gebruikt in de elektroden zijn SOFC's -in tegenstelling tot PEMFC's- bestand tegen koolmonoxide. Dit geldt echter niet voor zwavel. Evenals bij PEMFC's worden zwavelhoudende componenten elektrochemisch omgezet, waarbij zwavel als inert vast materiaal overblijft. Dit inerte zwavel bedekt vervolgens het katalysatormateriaal waardoor absorptie van reactant gas wordt verhinderd [13]. Uit de literatuur is bekend dat vermindering van het vermogen al wordt waargenomen bij concentraties van 1 ppm [4,14]. Evenals voor PEMFC's geldt voor SOFC's dat zwavel een accumulerend effect heeft.

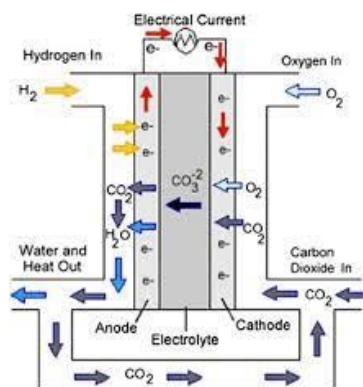


Figuur 3: Schematische weergave SOFC

2.5.3. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

Bij gesmolten carbonaat brandstofcellen wordt gebruik gemaakt van een vloeibaar membraan, die meestal bestaat uit gesmolten natrium- en kaliumcarbonaat zouten. Omdat de carbonaatzouten gesmolten moeten zijn worden dit type brandstofcellen bedreven bij temperaturen van 600-700 °C. De anode elektrodes zijn van nikkel, en veelal gelegeerd met chroom of aluminium. De kathode elektroden zijn ofwel van lithiumnikkeloxide of van lithiummetatitanaat.

Evenals bij PEMFC worden zwavelhoudende componenten elektrochemisch omgezet, waarbij zwavel als inert vast materiaal overblijft. Dit inerte zwavel bedekt vervolgens het katalysatormateriaal waardoor absorptie van reactantgas wordt verhinderd [15]. Ook bij MCFC's wordt verminderd vermogen gemeten bij zwavelconcentraties van 1 ppm en heeft zwavel een accumulerend effect [16].



Figuur 4: Schematische weergave van een MCFC

2.5.4. Overige systemen

In de voorgaande (sub)paragrafen zijn alleen de meest gangbare brandstofcellen beschouwd. Daarnaast zijn er ook andere type brandstofcellen in ontwikkeling, waaronder de fosforzuurbrandstofcel (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell). PAFC's zijn eveneens niet tolerant voor zwavelhoudende componenten [17]. De platina katalysator raakt verzadigd met zwavel aan de anode, waardoor er geen zuurstof kan komen en oxidatie van zwavel niet kan plaatsvinden. Er is wel een mogelijkheid om een "bleed" toe te voegen, waarbij er een minimale lucht- of zuurstofstroom wordt toegevoegd in de anode. Deze bleed is echter ook toepasbaar op PEMFC. De PEMFC heeft een significant beter rendement dan de PAFC, waardoor de economische haalbaarheid voor PAFC op dit moment laag wordt ingeschat [17].

Een alkalinebrandstofcel (AFC, Alkaline Fuel Cell of AAEMFC, alkaline anion exchange membrane fuel cell) is naar alle waarschijnlijkheid eveneens niet tolerant voor zwavelhoudende componenten omdat bij dit systeem de katalysator ook verontreinigd zal worden. [18] Dit wordt echter niet expliciet in de literatuur vermeld. In de literatuur zijn met name de problemen met kooldioxide beschreven. Kooldioxide heeft carbonaatvorming op de katalysator tot gevolg waardoor de levensduur sterk wordt verkort [19]. In de uitgevoerde literatuurscaans geen informatie gevonden over de zwavel(in)tolerantie bij toepassing van de nieuwste generatie AEM membranen. [20]

2.6. Feedstock en industrie

Een beperkt aantal aangeslotenen gebruiken het gas op een andere manier dan voor warmte- en/of krachtopwekking. Het betreft hier zogenaamde feedstocktoepassingen, die het gas direct in hun productieproces toepassen. Voor deze processen zijn onzuiverheden, zoals zwavel, zeer relevant.

Deze processen zijn dusdanig specifiek dat er in algemene termen geen uitspraken zijn te doen over het zwavelgehalte in de waterstof. Wel is te verwachten dat er additionele reiniging dient te worden toegepast, zoals nu ook voor geodoriseerd aardgas het geval is.

Er dient te worden opgemerkt dat nagenoeg alle feedstockprocessen zijn aangesloten op het hogedruk transportsysteem (HTL). De verwachting is dat in overeenstemming met het huidige HTL netwerk ook de waterstofbackbone niet zal worden geodoriseerd en de zwavel impact niet zal worden verhoogd. De impact van zwavelhoudend waterstof zal dan ook geen issue zal zijn.

2.7. Overige toepassingen

Naast de gebruikelijke-, voorgaand beschreven toepassingen, wordt aardgas ook gebruikt in o.a. sfeerhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers. In deze toepassingen wordt het gas verbrand, gelijk de toepassing in CV- en warmwaterketels en keukenapparatuur.

De verwachting is dan ook dat een lage zwavelconcentratie in waterstof voor deze toestellen niet tot problemen zal gaan leiden en dat de specificaties zullen aansluiten bij die voor de ketels en keukenapparatuur.

3. Conclusies

Uit het onderzoek is gebleken dat er voor verbrandingsapparatuur, zoals CV- en warmwaterketels, keukenapparatuur, sierhaarden, buitenkachels en terrasverwarmers en gasmotoren geen onoverkomelijke problemen zijn te verwachten bij toepassing van waterstof, dat is geodoriseerd met zwavelhoudend odorant, zoals THT.

Daar waar deze toepassingen relatief robuust zijn voor lage concentraties aan zwavel ($<14,5 \text{ mg S/m}^3(\text{n})$) in waterstof, zijn brandstofcellen zeer gevoelig voor deze onzuiverheden. De aanwezigheid van zwavel in waterstof leidt tot irreversibele schade aan de brandstofcel. Dit is een accumulerend proces, dat al optreedt bij zwavelconcentraties van 1 ppm ($1,4 \text{ mg S/m}^3(\text{n})$).

De ontwikkeling van waterstof gedreven gasturbines is nog in volle gang. Over de uiteindelijk benodigde waterstofsificatie voor gasturbines is dan ook momenteel nog weinig bekend. Gasturbines vallen in principe onder ISO 14687 gradatie B, met een gespecificeerde zwavelconcentratie van 10 molppm overeenkomend met circa $14 \text{ mg S/m}^3(\text{n})$. Deze concentratie komt overeen met de maximum specificatie, die nu geldt voor in Nederland gedistribueerd aardgas. Vanuit het verleden is bekend dat aardgasgestookte turbines geschikt zijn voor deze zwavel belasting. Het is aan de leveranciers om de nog te ontwikkelen gasturbines geschikt te maken voor deze zwavelbelasting.

Voor feedstocktoepassingen, waar de waterstof direct in het productieproces wordt toegepast, zijn onzuiverheden, zoals zwavel, zeer relevant. Deze processen zijn dusdanig specifiek zodat er in algemene termen geen uitspraken zijn te doen over het maximaal toelaatbare zwavelgehalte in de waterstof. Wel is te verwachten dat er additionele reiniging dient te worden toegepast, zoals nu ook voor geodoriseerd aardgas het geval is.

Er dient te worden opgemerkt dat nagenoeg alle feedstockprocessen zijn aangesloten op het hogedruk transportsysteem (HTL). De verwachting is dat in overeenstemming met het huidige HTL netwerk ook de waterstofbackbone niet zal worden geodoriseerd en de zwavelimpact niet zal worden verhoogd. De impact van zwavelhoudend waterstof zal dan ook geen issue zijn voor dergelijke toepassingen.

4. Referenties

1. Van den Noort e.a., Gedrag van waterstof bij lekkages in het gasdistributiesysteem, DNV GL rapport OGNL.184991 (30-07-2020)
2. Ministerie van Economische zaken, Regeling gaskwaliteit. Geldend van 01-01-2019 t/m heden, <https://wetten.overheid.nl/BWBR0035367/2019-01-01>
3. Polman e.a., Een verkenning naar waterstofspectificaties: Entry- en exitpunten gasdistributienet, Klwa/DNV GL, rapport GT-200157 (03-02-2021)
4. <https://www.hy4heat.info/reports>
5. Hydrogen power with Siemens gas turbines, white paper, Siemens Gas and Power GmbH & Co. KG (2020)
6. EUTurbines, Gas Turbines: Driving the transition to renewable-gas power generation, 2019, <https://powertheeu.eu/> https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-61a-molten-carbonate-fuel-cell-MCFC-Vaghari-et-al-2013_fig2_349041544
7. ISO 14687:2019, Hydrogen fuel quality — Product specification
8. Block e.a., Das Projekt H2home - Stationäre Strom- und Wärmeversorgung mit wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen-BHKW, *gwf Gas + Energie* 10/2019.
9. Shabani, Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, p 21-48 (2019)
10. Baturina, Insights on the SO₂ poisoning of PtCO₃/VC and Pt/VC fuel cell catalysts. *Electrochimica acta*, 6676 - 6686 (2010)
11. Sethuraman, Analysis of sulfur poisoning on a PEMFC electrode. *Electrochimica Acta*, 5683 - 5694 (2010)
12. Lopes e.a., Hydrogen sulfide tolerance of palladiumcopper catalysts for PEM fuel cell anode applications, *international journal of hydrogen energy* 36, 1370 3-13707 (2011)
13. Papurello, Sulfur poisoning in Ni-anode solid oxide fuel cells (SOFCs): Deactivation in single cell and a stack. *Chemical Engineering Journal*, 1224 - 1233 (2016)
14. Brightman, Structural modifications to nickel cermet anodes in fuel cell environments. *Journal of Power Sources*, 6301 - 6311 (2010)
15. Turco, The effect of sulfur compounds on MCFC. In *Treatment of biogas for feeding high temperature fuel cells*, p. 131-136. Springer international publishing Switzerland (2016)
16. Ciccoli, MCFC fed with biogas combating H₂S. *Waste management*, 1018 - 1024 (2010)
17. <http://what-when-how.com/energy-engineering/fuel-cells-intermediate-and-high-temperature-energy-engineering>
18. Informatie Proton Technologies BV
19. McLean e.a, An assessment of alkaline fuel cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 507 – 526
20. Ferriday e.a, Alkaline fuel cell technology - A review, *International journal of hydrogen energy* 46 (2021) 18489 - 18510

Figuren:

1. <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/8/2182>
2. Sethuraman, Analysis of sulfur poisoning on a PEMFC electrode. *Electrochimica Acta*, 5683 - 5694 (2010)
3. https://www.researchgate.net/figure/Diagram-of-single-solid-oxide-fuel-cell-SOFC-In-this-schematic-pure-hydrogen-gas-is_fig1_272817530
4. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-61a-molten-carbonate-fuel-cell-MCFC-Vaghari-et-al-2013_fig2_349041544