

HyDelta

WP2 – Odourisation of Hydrogen

D2.3 – Stability of odorants in hydrogen

Status: Final report June 2022

Dit project is medegefinancierd door TKI Nieuw Gas | Topsector Energie uit de PPS-toeslag onder referentienummer TKI2020-HyDelta.

Document summary

Corresponding author

Corresponding author	Erik Polman
Affiliation	Kiwa Technology
Email address	Erik.Polman@Kiwa.com
Co-author	Harm Vlap
Affiliation	DNV
Email address	Harm.Vlap@dnv.com

Document history

Version	Date	Author	Affiliation	Summary of main changes
1	7-10-21	Erik Polman	Kiwa	First draft reviewed by Harm Vlap
2	21-03-22	Erik Polman	Kiwa	Final draft after first feedback for review Steering Group
3	30-03-2022	Erik Polman	Kiwa	Revised after input Steering Group

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 review

Partner	Name
Stedin	Frank van Alphen
Liander	Johannes de Bruin
GTS	Jelle Lieffering
NEC, Kiwa, DNV, TNO, NBNL, Stedin, Alliander	HyDelta Supervisory Group
Working group OGH2 of NBNL and Sounding Board of Knowledge Centre for Gas networks of NBNL	Various

Executive summary

This report D2.3 is part of HyDelta work package 2 “Odorization of hydrogen” and describes the long term stability of candidate odorants for hydrogen in a hydrogen gas matrix. Furthermore the current knowledge about the behaviour of odorant and hydrogen in a soil, compared to the behaviour of odorant and natural gas will be summarized. Also the current knowledge about possible de-mixing effects of odorant in hydrogen after a gas leakage will be summarised.

Three candidate odorants, all selected in a previous phase, were tested for chemical stability in an atmosphere of 100 bar hydrogen over a three month test period by gas chromatographic analysis. All odorants THT, Gasodor® S-Free and 2-hexyn, were found to exhibit stable behavior, allowing them to exert their effect for a longer period of time.

In the case of a gas leak from a mixture of an odorant in hydrogen, it behaves like a singular gas cloud and no separation of the odorant and hydrogen occurs. It is possible that the concentration of the mixture in space is not the same everywhere due to stratification, but this effect also applies to natural gas. With regard to the distribution of gas in a room and the smell of a gas leak, odorization of hydrogen is just as effective as odorization of natural gas.

With regard to the behaviour of an odorant in hydrogen in the soil, which is important for examining gas leak behaviour, it appears that THT in a clean sandy soil is detected later at the surface than THT in natural gas. It is recommended to repeat these measurements in more humus-rich soil, so that the practical conditions are more closely approximated.

Samenvatting

Dit rapport maakt onderdeel uit van het HyDelta werkpakket 2 “Odorisatie van waterstof”. In het in dit rapport beschreven HyDelta onderzoek (D2.3) is onderzoek gedaan naar geschikte odoranten voor waterstof op de volgende drie deelaspecten:

- het gedrag gedurende langere tijd in waterstof onder hoge druk;
- het gedrag van een waterstof/odorant gasmengsel in lucht, waarbij met name een eventuele ontmenging van odorant en waterstof wordt onderzocht;
- het gedrag van een waterstof/odorant gasmengsel in de bodem na een ondergronds gaslek.

Drie kandidaat-odoranten, die allen in een eerder stadium zijn geselecteerd, zijn getest op de chemische stabiliteit in een atmosfeer van 100 bar waterstof gedurende een testperiode van drie maanden door middel van gaschromatografische analyse. Alle odoranten THT, Gasodor® S-Free en 2-hexyn, bleken stabiel gedrag te vertonen waardoor ze gedurende langere tijd hun werking kunnen uitoefenen.

Voor een gaslek van een mengsel van een odorant in waterstof geldt dat deze zich als één gaswolk gedraagt en dat geen ontmenging van de odorant en waterstof plaatsvindt. Wel kan het zijn dat de concentratie van het mengsel (gas en odorant) in de ruimte niet overal gelijk is door stratificatie, maar dit effect geldt evenzeer voor aardgas. Voor wat betreft de verspreiding van gas in een ruimte en de ruikbaarheid van een gaslek geldt dat odorisatie van waterstof even effectief is als odorisatie van aardgas.

Over het gedrag van een odorant in waterstof in de bodem, wat belangrijk is om na te gaan hoe een gaslek in de bodem zich gedraagt, blijkt dat THT in een schone zandbodem later aan het oppervlak wordt gedetecteerd dan THT in aardgas. Het wordt aanbevolen om deze metingen te herhalen in meer humusrijke grond, waardoor de praktijkcondities beter benaderd worden.

Table of contents

Document summary	2
Executive summary	3
Samenvatting.....	4
1. Introductie	6
2.1 Bereiding van de mengsels en gebruikte analysemethoden	7
2.2. Analyseresultaten.....	8
2.3 Conclusies en aanbeveling	10
3. Het gedrag van een odorant in een gaswolk van waterstof	12
3.1 Het gedrag van een waterstoflek in een woning	12
3.1.2 Modellering van een waterstoflek, ontmenging en convectie	14
3.2 Het gedrag van een odorant in waterstof	15
3.3 Conclusies.....	19
4. Het gedrag van een odorant in waterstof in de bodem.....	20
5. Conclusies	23
Referenties	24

1. Introductie

De onderzoeksvraag die, binnen dit onderdeel van het HyDelta programma, wordt beantwoord luidt: is odorant in waterstof stabiel in de gasfase of vindt enige vorm van afbraak plaats? Verder wordt de vraag beantwoord of een gasmengsel van odorant in waterstof zich op dezelfde wijze verspreidt in de bodem of in lucht als een gasmengsel van odorant in aardgas.

De drie deelonderzoeken worden als volgt uitgevoerd:

- praktijkonderzoek: stabiliteit van odorant in waterstof: hierbij worden verschillende concentraties van waterstof met de odoranten THT, Gasodor® S-Free en 2-hexyn gemaakt en wordt de samenstelling in de tijd bepaald gedurende drie maanden. Deze odoranten zijn in een eerder onderzoek geselecteerd [10]. De invloed van materialen zoals de cilinderwand en het buisleidingmateriaal is niet onderzocht en valt buiten de scope.
- literatuuronderzoek: hoe verspreidt een odorant-waterstofmengsel zich in de lucht: de resultaten van onderzoek uit het Britse project H100 [8] en onderzoek uit het kenniscentrum gasnetbeheer worden samengevat en geanalyseerd om na te gaan of ontmenging van odorant in een waterstofwolk optreedt;
- praktijkonderzoek: verspreiding van een mengsel van odorant en waterstof in de bodem: hierbij wordt een gaslek gesimuleerd waarbij met een gaschromatograaf de gassamenstelling bij uittreden van het gas uit de bodem wordt gemeten. Hierbij worden de resultaten van onderzoek van het kenniscentrum gasnetbeheer beschreven.

2. Stabiliteit van een odorant in waterstof

Voor een odorant is het o.a. van belang dat deze chemisch stabiel is, omdat voor het geodoriseerde gas geldt dat de odorant niet mag zijn ontleed wanneer dit wordt afgenomen bij een aangesloten gebruiker. Dit is één van de criteria die gelden voor gebruik van een odorant (zie deliverable 2.1A).

Ook voor de referentiegassen die worden gebruikt voor de analytische bepaling en controle van het odorantgehalte, geldt dat deze stabiel moeten zijn. Voor referentiegas van THT in methaan wordt na aanmaak een geldigheidsduur van drie jaar opgegeven voor de opgegeven analytische gehalten. Van waterstof wordt bij kamer- of grondtemperatuur niet verwacht dat een chemische interactie met de odorant optreedt. Het is wel van belang om dit te verifiëren, omdat deze stabiliteit nog niet eerder is onderzocht.

2.1 Bereiding van de mengsels en gebruikte analysemethoden

Voor de bereiding van de gasmengsels is gebruik gemaakt van waterstof van een hoge zuiverheid (minimaal 99,999 vol%) waaraan odorant wordt toegevoegd en waarbij een mengsel met een relatief hoge concentratie wordt gemaakt. De concentratie wordt bepaald op basis van de ingewogen gewichten. Dit mengsel wordt vervolgens verdund met waterstof en gecompriëerd in een daarvoor geschikte cilinder met een druk van 100 bar. Deze druk is gekozen omdat het eventuele effect van een reactie van waterstof met de odorant het sterkste zal zijn bij een hoge partiële druk van waterstof. In dit geval is 100 bar een worst case. Tevens kan daarmee de geschiktheid voor gastransportnetten (voor aardgas hebben deze een druk van 40 of 67 bar) worden getest. De cilinderwand is gepassiveerd met een coating (gesilaneerd). De cilinders met gasmengsels zijn aangemaakt, bewaard en geanalyseerd bij een temperatuur van 20 °C.

Voor het meten van de stabiliteit is gemeten aan de nominale, de minimale en maximale hoeveelheid odorant. De nominale waarde is de waarde waarop in de praktijk wordt geregeld. Deze waarde fluctueert in de praktijk door afwijkingen van de gedoseerde hoeveelheid met de ingestelde hoeveelheid en adsorptie van odorant aan de leidingwand.

De minimale en maximale waarden voor THT zijn beiden vastgelegd in de MR gaskwaliteit [4]. Bij een te lage dosering bestaat het gevaar dat een gas niet meer goed ruikbaar is. Een overdosering is ongewenst, onder andere omdat dit leidt tot een hoger zwavelgehalte in het gas en de geurherkenning kan veranderen. De nominale waarde van THT in aardgas bedraagt 18 mg/m³(n), de minimale waarde is 10 mg/m³(n) en de maximale waarde 40 mg/m³(n). Omdat verwacht wordt dat de geur van de odorant niet wordt beïnvloed door de gasmatrix, zijn in deze test voor waterstof gelijke waarden voor het odorantgehalte als in aardgas aangehouden.

Voor Gasodor® S-Free zijn in Duitsland de ideale en minimale dosering vastgelegd in G280-1, namelijk 14 en 8 mg/m³(n) [2]. De maximale waarde is niet vastgelegd. Voor de in dit rapport beschreven experimenten is de maximale waarde afgeleid van de waarde voor THT.

Voor de odorant 2-hexyn is in het onderzoek, beschreven in het rapport D2.1a: "Choice for a sulphur free odorant"[10], de geursterke in waterstof vergeleken met die van met THT geodoriseerd aardgas bij dezelfde verdunningsgraad in lucht. Hier is uitgekomen op een concentratie van 15 mg/m³(n) van 2-hexyn. In analogie met de waarden van THT is voornamelijk 10 mg/m³(n) aangehouden als het minimale gehalte en 35 mg/m³(n) als het maximale gehalte aan odorant.

De ingestelde waarden zijn opgenomen in tabel 1.

Tabel 1: waarden voor de stabiliteitsproeven van odoranten in waterstof

Odorant	Nominale waarde (mg/m ³ (n))	Minimale waarde (mg/m ³ (n))	Maximale waarde (mg/m ³ (n))
THT	18	10	40
Gasodor® S-Free	14	8	32
2-Hexyn	15	10	35

Legenda: geel is aangemaakt door DNV, groen is aangemaakt door Kiwa, oranje is aangemaakt door zowel DNV als Kiwa.

Om de stabiliteit te testen zijn de volgende tijdstippen voor bepaling van het odorantgehalte afgesproken: 1 dag na aanmaak, 1 week, 2 weken, 4 weken, 2 maanden en 3 maanden.

DNV en Kiwa hebben de metingen uitgevoerd met behulp van GC-FID (gaschromatografie gecombineerd met vlamionisatiedetector).

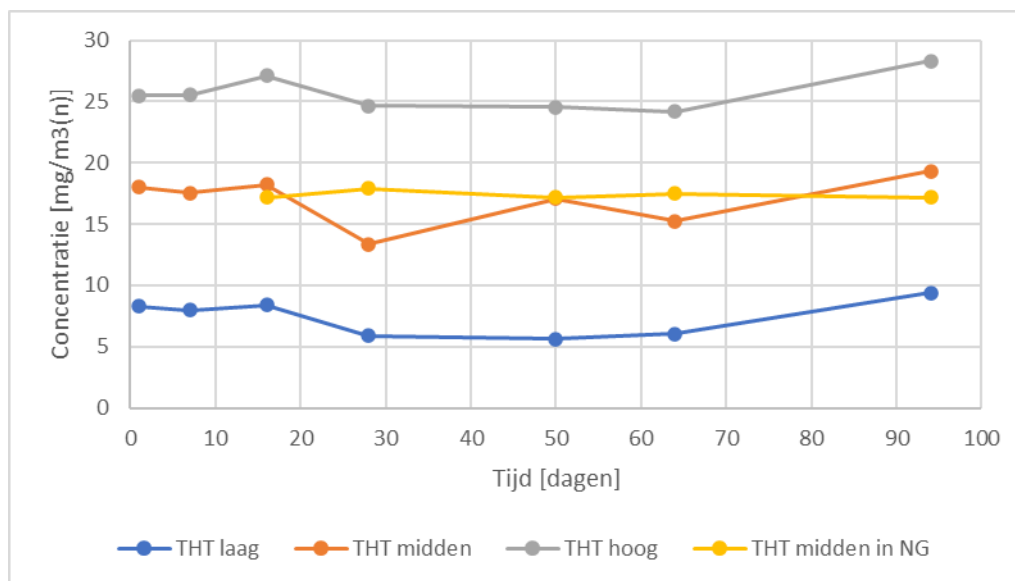
2.2. Analyseresultaten

In figuur 1 zijn de analyseresultaten van Kiwa van THT in waterstof weergegeven. De fluctuatie in de resultaten is relatief hoog. Hier is geen verklaring voor gevonden. Omdat de trend in de fluctuaties voor elk gehalte gelijk is en er geen sprake is van een systematisch afname met de tijd, zijn de resultaten allen bruikbaar.

De maximale waarde van THT van 40 mg/m³(n) is lager dan berekend. Mogelijk door een inweegfout. Voor het doel van deze proef, namelijk het aantonen van de chemische stabiliteit van de verbinding, is de meting nog steeds representatief.

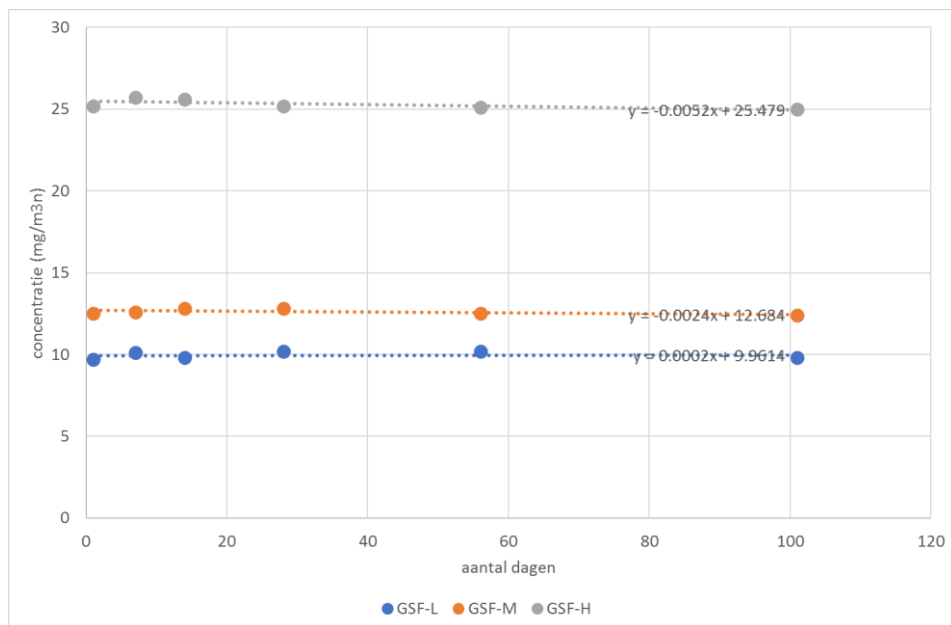
Ter vergelijking is het THT-gehalte in aardgas van de zogenaamde “Working Reference Material” (WRM) opgenomen in figuur 1. Zie hiervoor de gele lijn.

Met betrekking tot de stabiliteit is er geen sprake van een systematische afname van de concentratie. De THT-mengsels in waterstof mogen derhalve als chemisch stabiel beoordeeld worden. Evenals de THT mengsels in aardgas.



Figuur 1: Resultaten Kiwa van THT in waterstof

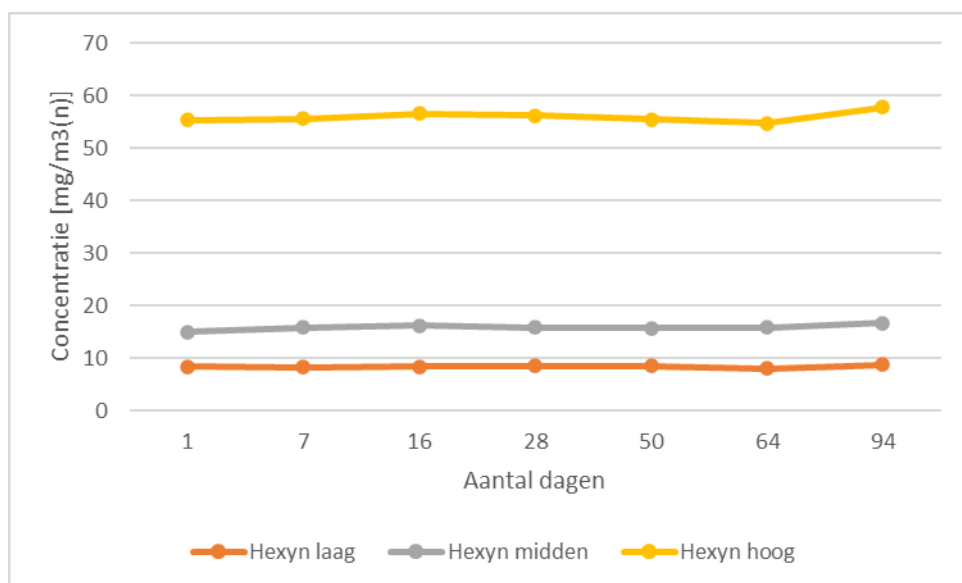
In figuur 2 zijn de resultaten van DNV opgenomen voor Gasodor® S-Free. In alle gevallen is er sprake van waarden met een fluctuatie van minder dan $1 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Er is geen sprake van een systematische afname van de concentratie. De Gasodor® S-Free-mengsels mogen derhalve als stabiel beoordeeld worden.



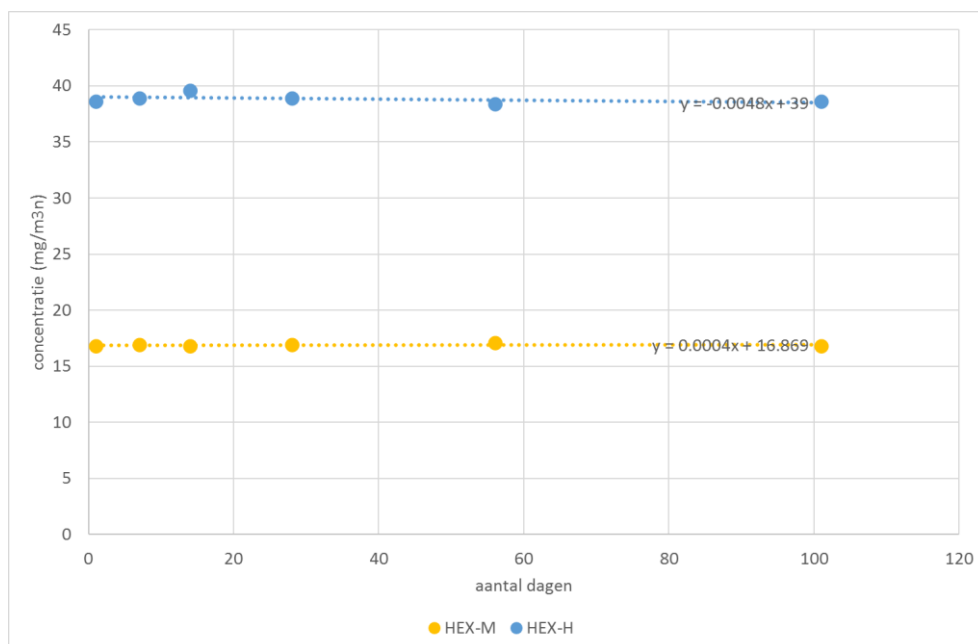
Figuur 2: Resultaten van DNV aan Gasodor® S-Free in waterstof (richtwaarde en maximale waarde) in waterstof

In figuur 3 zijn de resultaten van Kiwa voor 2-hexyn weergegeven en in figuur 4 die van DNV. In alle gevallen is sprake van waarden met een fluctuatie van minder dan $1 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Er is geen sprake van een systematische afname van de concentratie. De 2-hexyn-mengsels mogen derhalve als stabiel beoordeeld worden.

De metingen van Kiwa en DNV zijn vergelijkbaar. De hoge 2-hexyn waarde van Kiwa is hoger dan de beoogde waarde van $35 \text{ (mg/m}^3(\text{n}))$. Dit is te wijten aan een inweegfout. Voor het doel van de proef is de exacte beginconcentratie niet relevant aangezien het doel het experiment was om na te gaan of de concentratie niet afneemt in de loop van de tijd. Er is sprake van een zeer geringe fluctuatie en er is geen sprake van een systematische afname van de concentratie.



Figuur 3: Resultaten Kiwa van 2-hexyn in waterstof



Figuur 4: Resultaten van DNV aan 2-hexyn in waterstof

2.3 Conclusies en aanbeveling

De onderzoeksvraag is of de odorant in geodoriseerd waterstof stabiel is in de gasfase en of er geen afbraak plaatsvindt.

De metingen aan drie kandidaat-odoranten in waterstof bij een waterstofdruk van 100 bar, laten zien dat de odoranten geen verloop in concentratie vertonen over een periode van drie maanden. Dit betekent dat er geen sprake is van een chemische omzetting, zoals hydrogenering of ontleding. Het verloop van de concentratie van THT in waterstof is vergelijkbaar met dat van THT in aardgas.

Onder de gekozen condities (kamertemperatuur en 100 bar waterstofdruk gedurende drie maanden) zijn de drie odoranten allen stabiel waardoor ze gedurende langere tijd effectief zijn.

Aanbevolen wordt om de stabiliteit van een odorant voor implementatie, verder te onderzoeken op bijvoorbeeld decompressie van gas door te testen bij hogere temperaturen tot bijvoorbeeld 100 °C. Waterstofgas warmt namelijk op in geval van decompressie. Ook de invloed van het materiaal is nog niet onderzocht. Nu zijn inerte (gecoate) cilinders gekozen. Onderzoek naar de invloed van ongecoate stalen cilinders en aluminium cilinders wordt daarom aanbevolen.

3. Het gedrag van een odorant in een gaswolk van waterstof

Met behulp van een aantal recente publicaties wordt de huidige kennis over de verspreiding van waterstof en met name geodoriseerd waterstof beschreven. Dit om na te gaan of er sprake is van ontmenging van het waterstof met de odorant wat consequenties kan hebben op de detectie van een gaslek. De publicaties beschrijven:

- metingen aan opzettelijk aangebrachte gaslekkages van diverse gasmengsels in een woonhuis;
- berekeningen aan en modellering van een gaslekage van methaan en waterstof in een ruimte;
- experimentele metingen aan de concentratie van odorant en de geursterkte in een ruimte waar middels een kunstmatig aangebrachte lekkage, geodoriseerd waterstof in een ruimte wordt gebracht.

De onderzoeken worden samengevat en geanalyseerd om het gedrag van een waterstof/odorant gasmengsel in lucht te beschrijven.

Om het gedrag van de odorant in waterstof goed te kunnen begrijpen is eerst uitleg nodig over hoe waterstof zich verspreidt in een ruimte.

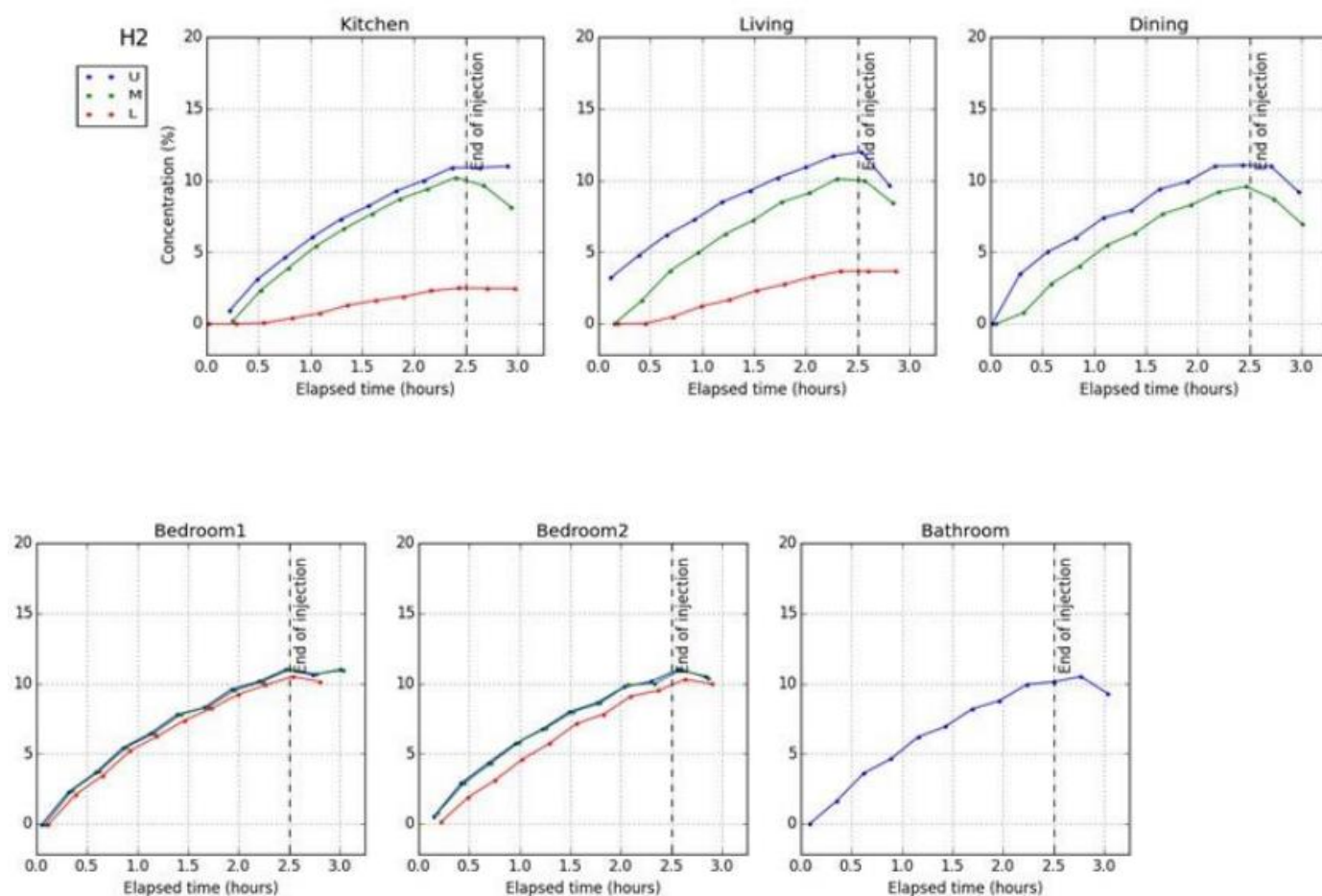
3.1 Het gedrag van een waterstoflek in een woning

Een groot aantal experimenten aan de lekkage van waterstof in een woning is uitgevoerd in het kader van het Hyhouse project [8]. Hierbij is een aantal lekken gecreëerd op de begane grond van een bestaand huis, waarbij in meerdere kamers van het twee verdiepingen tellende huis de gasconcentratie wordt gemeten op drie hoogtes in de ruimte (vlak boven de grond, net onder het plafond en op een middenhoogte van een ruimte).

De lekgroottes varieerden van 8 tot 64 kW per minuut. De energie-eenheid kW is gekozen, omdat de energie-inhoud van het lekkende gas een maat is voor de impact van een eventuele ontsteking. Waterstof is ongeveer 8 maal lichter dan aardgas. Hoewel de energie-inhoud van waterstof per volume, drie maal kleiner is dan voor aardgas, zal het lek uit een aardgasleiding ongeveer evenveel energie bevatten als een waterstoflek uit een lekgat van dezelfde grootte. Het lekvolume is namelijk bij benadering omgekeerd evenredig met de wortel uit de relatieve dichtheid.

De belangrijkste ervaringen uit dit onderzoek zijn:

- er is sprake van een gelaagdheid van de waterstofconcentratie op de begane grond van de woning, maar dit geldt ook voor aardgas (zie figuur 5);
- op de eerste verdieping van de woning (bedroom 1 en 2) is deze gelaagdheid verdwenen;
- de concentratie waterstof in de woning is afhankelijk van de ventilatie en dichtheid van de woning. Waterstof “ontsnapt” gemakkelijker uit de woning, waardoor bij de vergelijking tussen de aardgas- en de waterstoflekken blijkt dat de energie-inhoud van het lekgas in de woning voor waterstof kleiner is dan voor een aardgas. Uit simulaties was dit effect al berekend, maar het gemeten effect bleek nog iets sterker dan voorspeld. Door de woning steeds meer kierdicht te maken, werd de ventilatie van waterstof uit de woning geringer. (zie tabel 2).



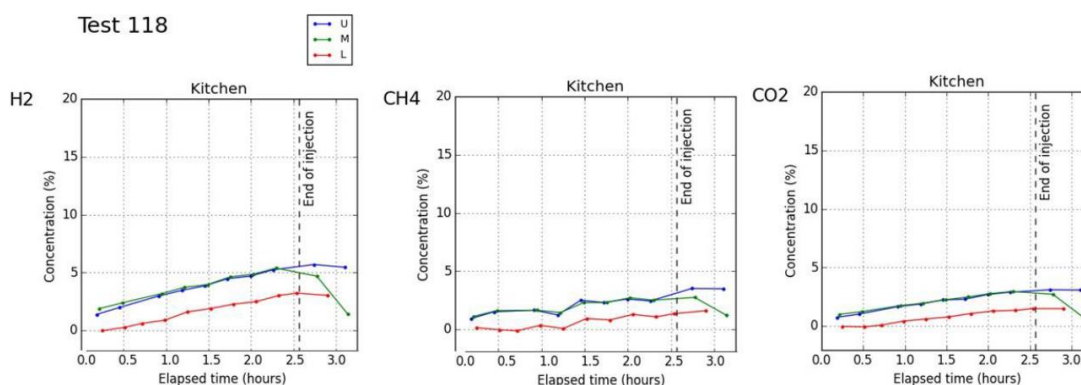
Figuur 5: Concentratie gemeten in de tijd van waterstof op drie hoogtes bij een gaslek in vijf verschillende ruimtes in de proefwoning (U =upper, bovenste meetpunt, M is middenhoogte, L is laagste meetpunt, vlak boven de vloer)

Tabel 2: vergelijking van de aangetroffen concentraties aan waterstof en methaan bij lekexperimenten in Hyhouse

Gassoort	Start van het project	Na aanbrengen afdichtingen	Na nog hogere afdichtingsgraad
H ₂ gemeten	4,3%	7,1%	8,1%
CH ₄ gemeten	3,2%	5,5%	5,5%
Gemeten verhouding H ₂ /CH ₄ in de ruimte	136%	129%	158%
Samenstelling lekgas Input H ₂ /CH ₄	340%		
Berekende H ₂ /CH ₄ verhouding in de ruimte op basis van dichtheidsmodel	173%		

In het Hyhouse onderzoek is ook gemeten aan stadsgas. Stadsgas heeft geen vaste samenstelling. Voor dit experiment is gekozen voor de samenstelling: 50% H₂, 25% CO₂ en 25% CH₄.

Uit dit experiment blijkt dat de gelaagdheid ook optreedt bij stadsgas dat in de gekozen samenstelling een dichtheid heeft die vergelijkbaar is met aardgas. De afzonderlijke componenten H₂, CO₂ en CH₄, volgen deze gelaagdheid zoals blijkt uit figuur 6. De verhoudingen tussen de concentraties van de gassen blijven hierbij gelijk. Onder deze condities treedt dus geen ontmenging op. Het gasmengsel heeft een hogere dichtheid dan waterstof, maar een lagere dichtheid dan lucht. Aan de grond wordt daarom de laagste concentratie gemeten. Ook voor CO₂ wordt aan de grond de laagste concentratie gemeten, hoewel CO₂ een hogere dichtheid heeft dan lucht. Onder deze condities blijft de gaswolk als een geheel bij elkaar waarbij deze enkel verdund wordt en niet ontmengt.

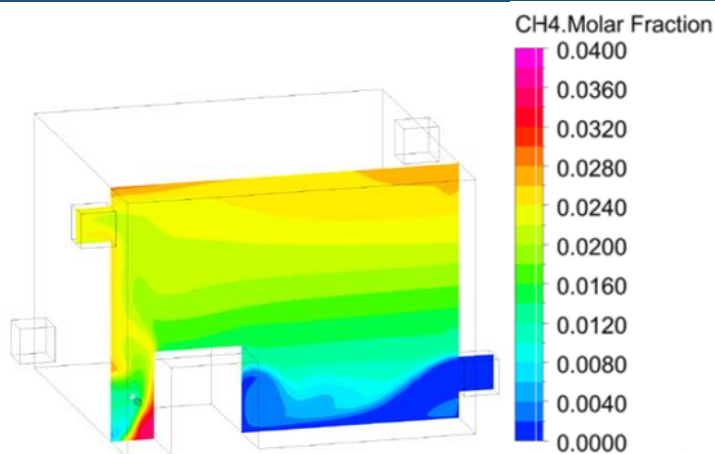


Figuur 6: Concentratie gemeten in de tijd van de drie componenten in stadsgas op drie hoogtes in de keuken van de proefwoning (U is upper(hoog), M is midden, L is laag)

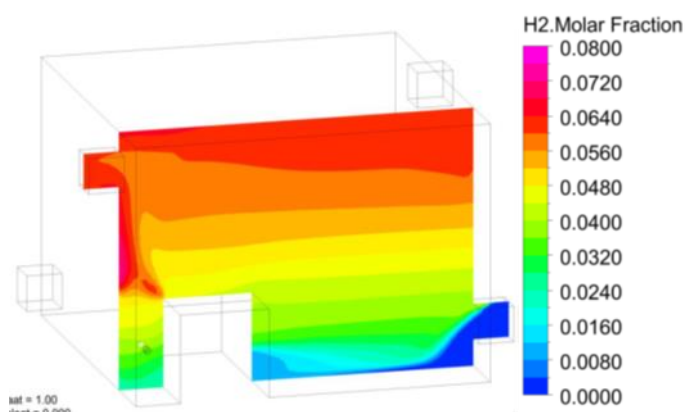
3.1.2 Modelleren van een waterstoflek, ontmenging en convectie

De bevindingen uit het HyHouse onderzoek worden bevestigd met Computational Flow Dynamics (CFD) berekeningen door het “Health and Safety Laboratory” (HSE) [9]. Met CFD wordt ook een laagvormige opbouw van de aardgasconcentratie berekend, na uitstroming van een gaslek in een ruimte. Dit effect wordt ook wel stratificatie genoemd.

Uit onderzoek van Pulles uit 2020, blijkt na berekeningen dat de gelaagdheid van het gas voor een waterstoflek overeenkomt met die van een methaanlek. De concentratie aan waterstofgas was hoger omdat het volume aan waterstof uit het gesimuleerde gaslek (een kanaal van 2,5 mm² en 3 mm lengte) drie maal zo hoog is (zie figuur 7 en 8).



Figuur 7: opbouw van het methaangehalte in een ruimte (rechtsonder het gaslek, linksboven de uitlaat van de ventilatie)



Figuur 8: opbouw van het waterstofgehalte in een ruimte (rechtsonder het gaslek, linksboven de uitlaat van de ventilatie)

Het spontaan ontmengen van een gas door laminaire diffusie gaat zeer langzaam. Pulles heeft dit aangegeven in een publicatie [7]. Op basis van het dichtheidsverschil van waterstof en lucht zal in een ruimte met een stilstaand waterstof/lucht mengsel van 4000 ppm waterstof (dit is ongeveer 10% LEL) het concentratieverschil tussen het gas net onder het plafond van 3 meter en de bodem, slechts 2 ppm bedragen. Dit effect is dus verwaarloosbaar.

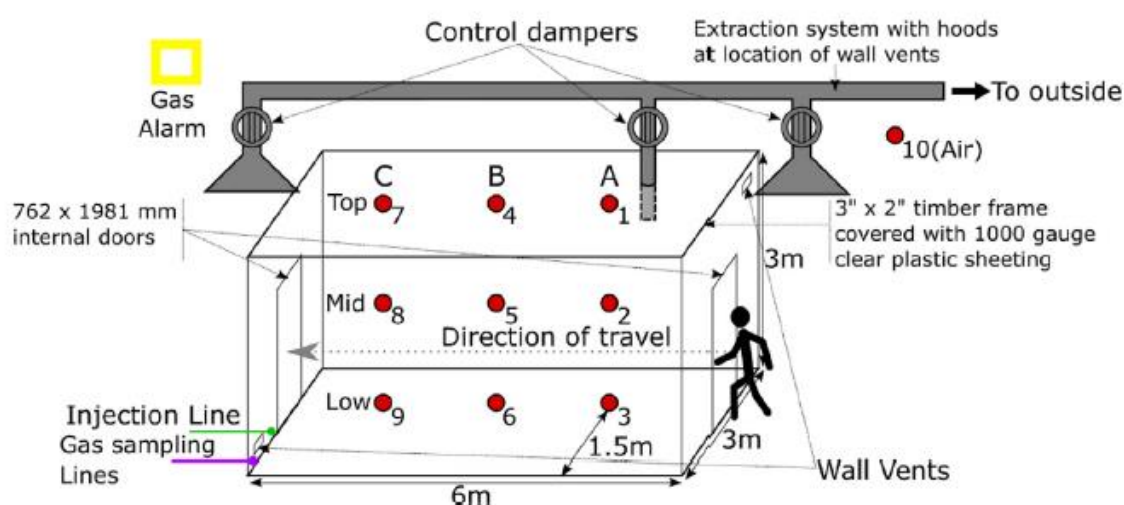
In de publicatie van Pulles [7] is verder uitgelegd dat de stratificatie van een gas niet door middel van laminaire diffusie zal worden opgeheven. De laminaire diffusiecoëfficiënt van waterstof in lucht is ongeveer $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Over een hoogte van 3 m, betekent dit dat een karakteristieke tijd van ongeveer 35 uur nodig is om de concentratieverschillen in de ruimte op te heffen. Methaan heeft een ongeveer 3x zo kleine diffusiecoëfficiënt in lucht als waterstof en de karakteristieke tijd voor nivellering is dan ook drie maal zo lang. In de praktijk zal het effect van convectie overheersen boven laminaire diffusie. Een typische luchtsnelheid in een ruimte is in de orde van 0,1 m/s, waaruit een karakteristieke tijd volgt van ongeveer een halve minuut. De laminaire diffusiecoëfficiënt is ook voor waterstof in lucht daarmee van ondergeschikt belang.

3.2 Het gedrag van een odorant in waterstof

Rest de vraag of odorant en waterstof zich spontaan zullen ontmengen. Het effect van ontmenging door laminaire diffusie is gering voor waterstof, zoals hierboven is vermeld. Het effect van convectie is dominant waardoor verwacht mag worden dat de odorant zich met de gaswolk zal meebewegen in een geventileerde ruimte.

In het kader van het H100 project hebben de School of Geosciences, University of Edinburgh, Kiwa Gastec, en SGN, onderzoek gedaan naar de ruikbaarheid van geodoriseerd waterstofgas dat lekt in een binnenruimte [1]. Het doel is om na te gaan of een waterstoflek even snel kan worden waargenomen als een aardgaslek.

De experimenten zijn uitgevoerd in een ruimte van 3m bij 3m bij 6m. Deze afmetingen zijn zo gekozen zodat deze representatief zijn voor de grootte van een woonkamer. Het gas wordt vlak boven het vloeroppervlak geïnjecteerd. In de kamer hangen 9 meetpunten verspreid over de ruimte. Er hangen steeds drie meetpunten op 0,3 meter, 1,5 meter en 2,7 meter hoogte. Een panel van 18 personen ruikt op gezette tijden de geurpunt op de meetpunten. De panelleden bevinden zich buiten de ruimte en ruiken aan een zogenaamde “sniffer”. Op de meetpunten hangen ook methaan en waterstofsensoren om de concentratie van het gas te meten. Voor een beeld van de experimentele opstelling, zie figuur 9.



Figuur 9: Experimentele opstelling odorantdetectie in een ruimte [1]

Voor de experimenten zijn de volgende gasmengsels gebruikt:

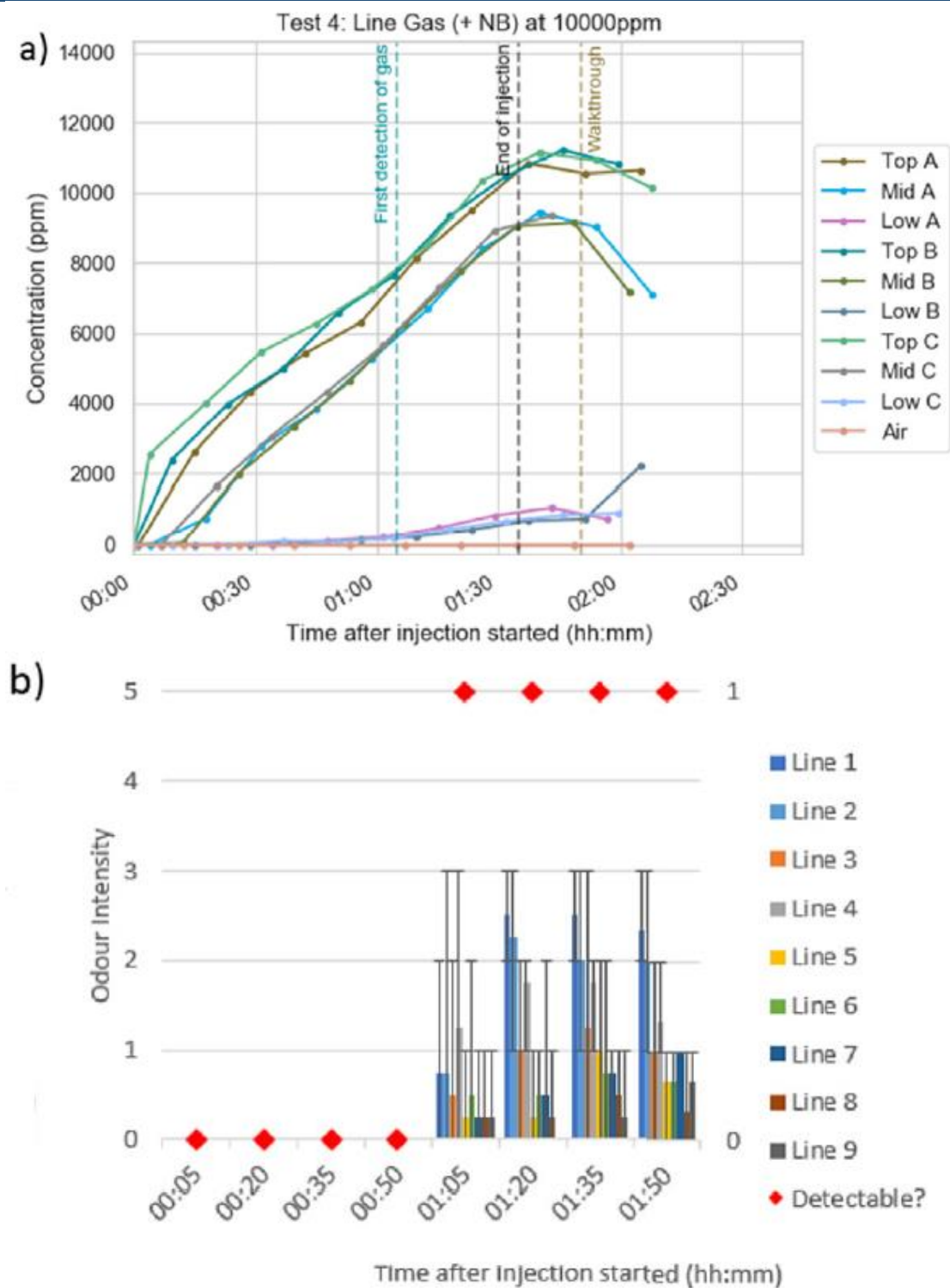
- waterstof met odorant NB (78% tertiair butylthiol en 23% dimethylsulfide);
- waterstof met verdund odorant (34% NB en 64 hexaan);
- waterstof met THT;
- aardgas met odorant NB.

De gasconcentraties in de ruimte zijn langzaam opgebouwd waarbij na twee uur de volgende concentraties zijn gehaald:

- 10.000 ppm dit is 1% gas in lucht en gelijk aan 20% LEL (Lower Explosion Limit);
- 1.000 ppm ofwel 0,1% gas in lucht;
- 500 ppm ofwel 0,05% gas in lucht en 20 maal leger dan 20% LEL.

Het criterium voor een goed odorant is dat deze goed ruikbaar moet zijn bij 20% LEL.

In figuur 10 a en b zijn de resultaten voor geodoriseerd aardgas met een maximumconcentratie van 10.000 ppm weergegeven.



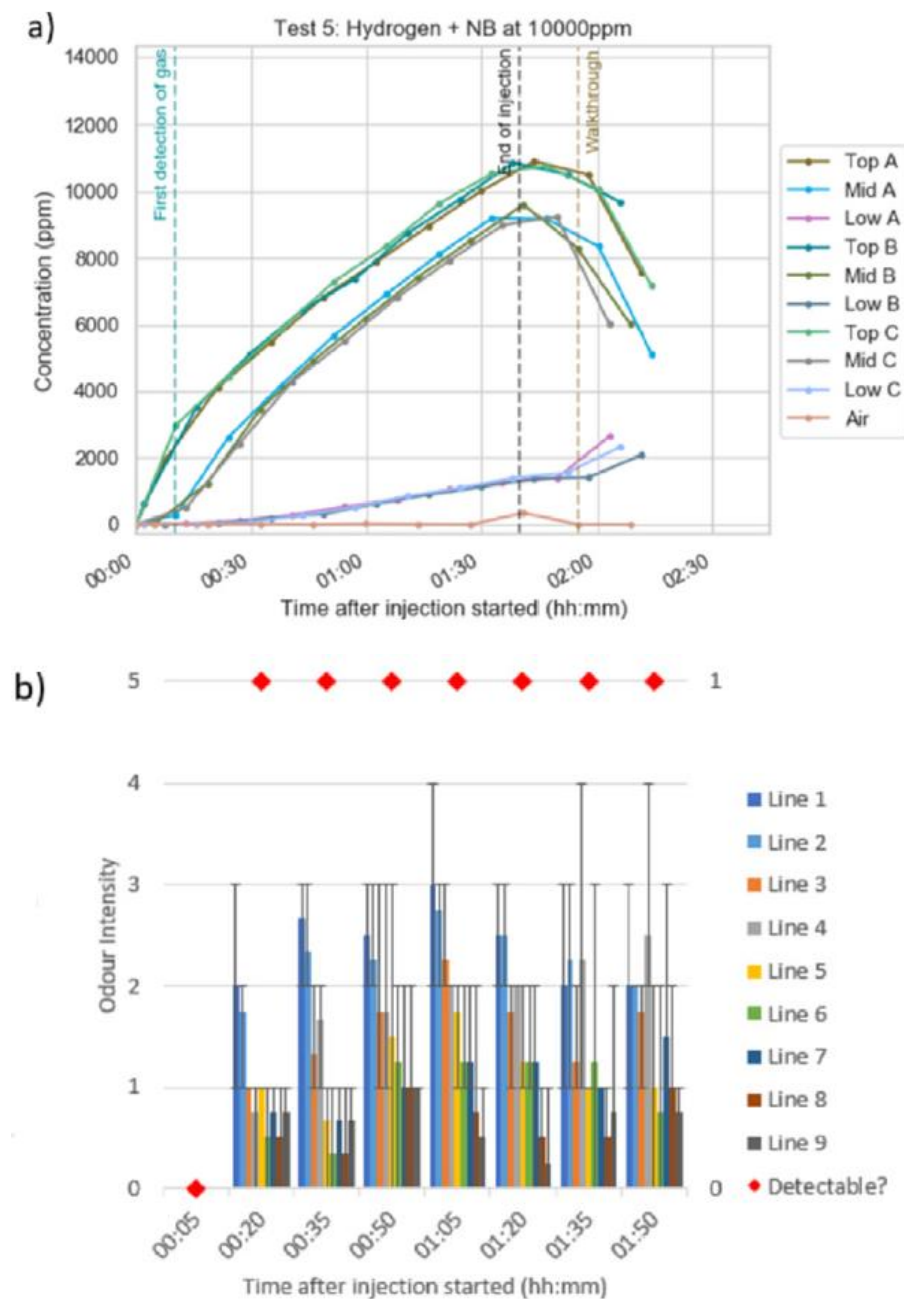
Figuur 10 a en b: geodoriseerd aardgas dat tot een gehalte van 10.000 ppm is toegevoegd; de aanduiding van de gasconcentratiemeting (A t/m C) en van de punten waarbij door een geurpanel is geroken (1 t/m 9) kan uit figuur 9 worden afgeleid

Wat opvalt is dat ook in dit experiment, analoog aan het HyHouse experiment, sprake is van een gelaagde concentratie. Bovenin de ruimte is de concentratie het hoogst en 30 cm boven het vloeroppervlak is de concentratie het laagst. Het gas is op elk monsterpunt waarneembaar maar

wordt het sterkst geroken op de hoogste monsterpunten. De criteria voor de ruikbaarheid zijn als volgt:

1. erg zwak en mogelijk te herkennen als een gaslek
2. zwak maar wel als een gaslek herkenbaar
3. gemakkelijk waarneembaar, duidelijk te herkennen als gaslek
4. sterke geur
5. erg sterke geur

In figuur 11 a en b zijn de corresponderende grafieken voor waterstof geodoriseerd met NB weergegeven.



Figuur 11: geodoriseerd waterstof dat tot een gehalte van 10.000 ppm is toegevoegd

Nadat de ingestelde concentratie in de modelwoning is bereikt wordt geen gas meer toegediend en lopen de proefpersonen door de ruimte en geven dan de geurbeleving aan op vier plekken in de ruimte, namelijk in de deuropening en ter hoogte van meetpunten 2, 5 en 8 (zie figuur 7). Meetpunt 8 bevindt zich vlak boven het injectiepunt. Voor de experimenten waarbij de concentratie in de modelwoning tot 10.000 ppm geodoriseerd gas wordt opgebouwd geldt dat gemiddeld een iets hogere geursterkte wordt gemeten dan met de geurproeven met monsterpunten, waarbij de panelleden zich buiten de modelwoning bevinden. In de ruimte wordt bij het doorlopen van de ruimte gemiddeld een geursterkte 4 waargenomen, wat staat voor een sterke geur. Dit geldt voor zowel geodoriseerd aardgas als geodoriseerd waterstof.

De onderzoekers concluderen dat odorisatie van waterstof even effectief is als odorisatie van aardgas. Kleine gaslekken worden op een vergelijkbare wijze waargenomen. Deze conclusie is gebaseerd op twee methodieken, namelijk het ruiken aan monsterpunten waarbij steeds meer gas in de woning lekt en bij het doorlopen van de woning wanneer er 1% gas in de woning aanwezig is. Verder word geconcludeerd dat de odorant zich onder deze condities in de gaswolk blijft en dat geen ontmenging van de odorant en het gas plaatsvindt. Dit laatste geldt voor zowel aardgas als waterstof. Aangezien de convectie in een geventileerde ruimte een veel groter effect heeft dan de laminaire diffusie (zie sectie 4.2.1) is dit resultaat niet verassend, maar is dit nu onderbouwd door middel van een proef die de praktijk goed simuleert.

3.3 Conclusies

Onderzoeken uitgevoerd in het kader van de projecten Hyhouse en H100, alsmede onderzoek van het Britse HSE en van Pulles vanuit het kenniscentrum gasnetbeheer tonen aan dat de verspreiding in lucht van een gasmengsel en van de individuele componenten in het gasmengsel, wordt bepaald wordt door de dichtheid van het gehele gasmengsel. Er zal geen spontane ontmenging van lichtere of zwaardere componenten plaatsvinden. Er kunnen grote verschillen zijn tussen de gasvormige componenten, wat betreft de laminaire diffusiecoëfficiënten in lucht, maar convectie is bepalend voor de verspreiding en lucht en laminaire diffusie is zo traag dat dit geen rol speelt.

Experimenten in het kader van het Hy100 project hebben aangetoond dat dit ook geldt voor een mengsel van een odorant in waterstof. Bij een gaslek blijft de odorant in de waterstofwolk en treedt geen spontane ontmenging op.

4. Het gedrag van een odorant in waterstof in de bodem

In het kader van het Kenniscentrum Gasnetbeheer zijn metingen gedaan aan een mengsel van THT in aardgas en in waterstof in opdracht van Netbeheer Nederland die toestemming heeft verleend om de resultaten te delen in het HyDelta onderzoeksprogramma. Uit eerdere proeven is al bekend dat methaan zich sneller opwaarts door een zandkolom beweegt dan THT [3].

Bij de distributie van waterstof kan waterstof ruikbaar worden gemaakt door odorisatie met THT. Van aardgas is bekend dat in het geval van een ondergronds lek het aardgas eerder detecteerbaar is boven de grond dan dat het lek ruikbaar is als gevolg van het vrijkomen van THT uit de grond. De onderzoeksvraag is of dit voor waterstof ook het geval is.

Om deze vraag te beantwoorden is in het kader van het Kenniscentrum Gasnetbeheer een beperkt onderzoek gestart. In dit onderzoek zijn slechts een beperkt aantal variabelen, die voor alle bodemsoorten in Nederland behoorlijk groot kunnen zijn, meegenomen.

In een laboratoriumonderzoek is het verschil in het transport door grond van met THT geodoriseerd aardgas en met THT geodoriseerd waterstof vergeleken. Hiervoor is een opstelling gebouwd waarin schoon zand met water verdicht is. In de bodem van de kolom is een hoeveelheid gas variërend van 10 ml/minuut tot 80 ml/minuut vrij gelaten. Het gas met daarin het THT zoekt zich een weg naar boven. Tijdens het verblijf van de gasen in de grond zal een interactie van de componenten van het gas, en ook het odorant THT, met het zand optreden.

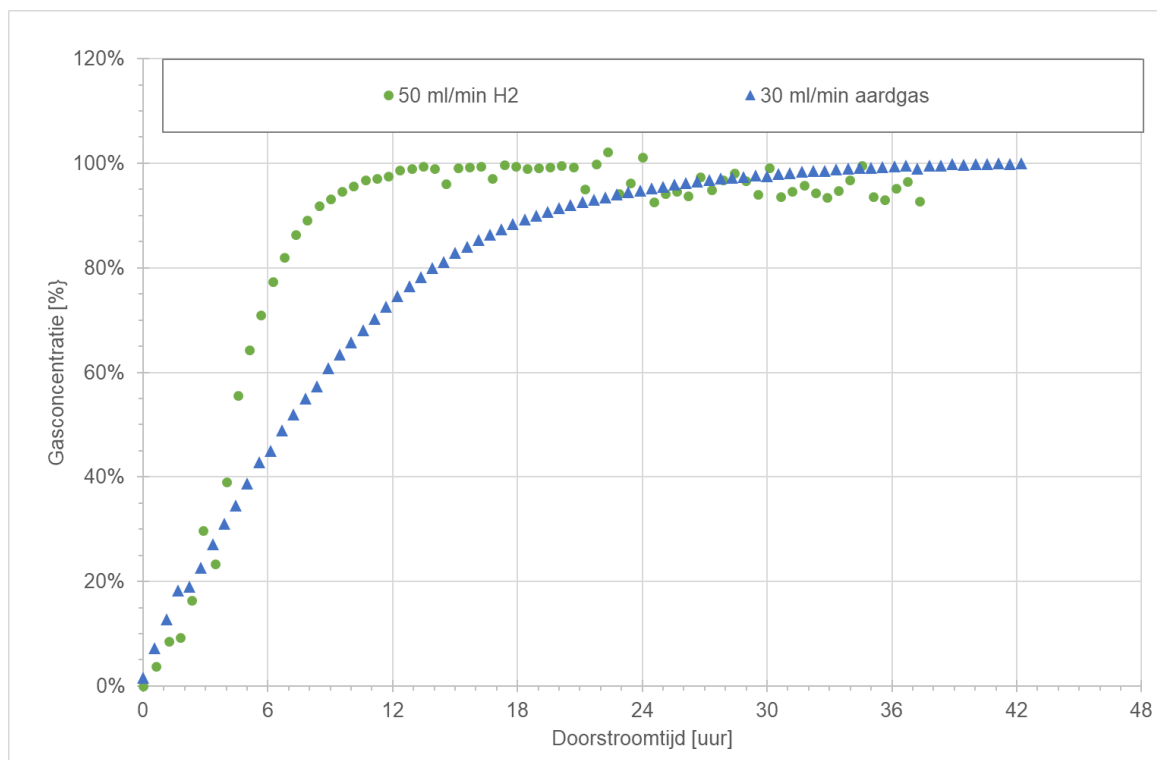
Uit de metingen is gebleken dat het THT, als dat als odorant voor waterstof wordt gebruikt, een grotere vertraging in de detecteerbaarheid bovengronds (en dus ruikbaarheid) gaat opleveren dan wanneer dat zelfde odorant in gelijke concentraties in aardgas aanwezig is. Een mogelijke verklaring hiervoor kan zijn dat het waterstof geen of minder makkelijk interactie met het zand aangaat dan aardgas. Doordat de componenten van aardgas dat mogelijk wel doen, blijven er in het geval van aardgas minder vrije plaatsen voor het THT over om zich aan het zand te hechten.

Ook is vastgesteld dat als het lekdebiet toeneemt, het THT bovengronds eerder te ruiken is. Dit geldt voor zowel THT in aardgas als in waterstof. Er is ook vastgesteld dat bij hogere gasdebieten de LEL-grens voor beide gasen net boven de grond eerder wordt bereikt.

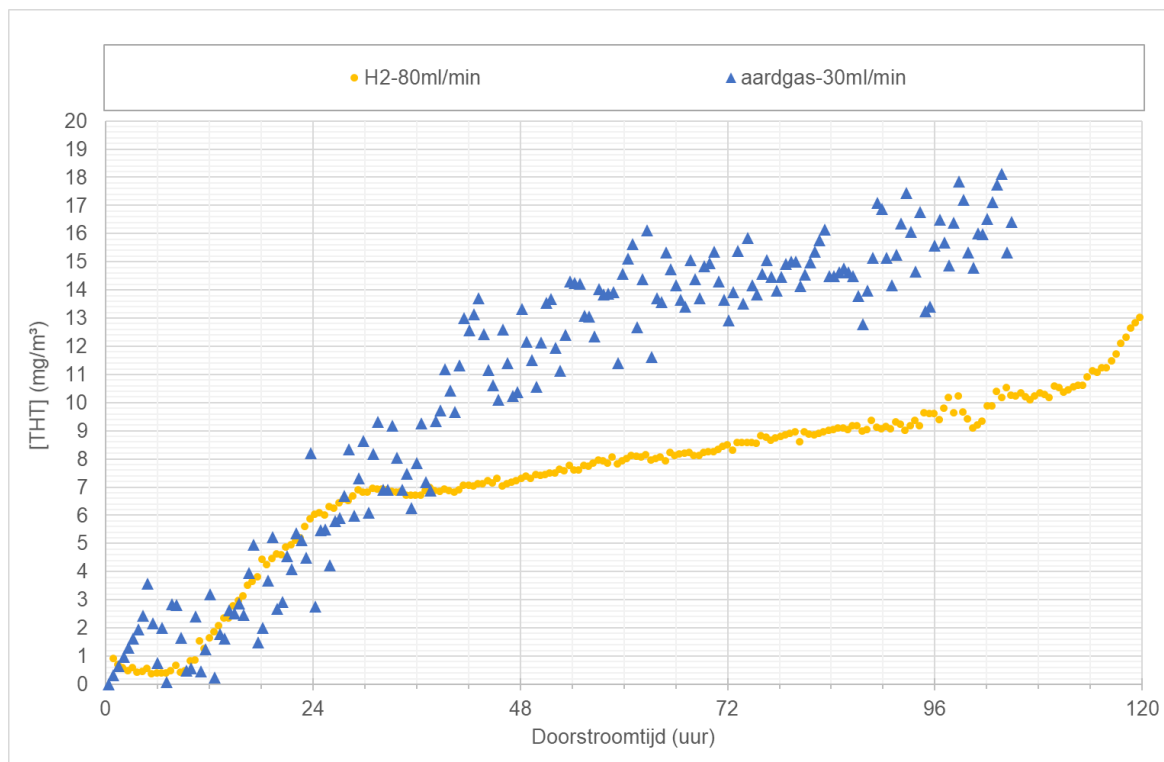
In het geval van een gelijksoortig fysiek lek (dezelfde gatgrootte) zal meer geodoriseerd waterstof de leiding verlaten dan in het geval van aardgas. Omdat niet precies bekend is hoeveel geodoriseerd waterstofgas (met THT) er in verhouding tot geodoriseerd aardgas lekt, is een verhouding tussen 1,6 en 3 in aangeboden debieten gehanteerd.

Bij het vergelijken van een lek grootte van 30 ml/minuut aardgas met 50 ml/minuut waterstof blijkt de LEL-concentratie voor zowel aardgas als waterstof na ongeveer 1 á 2 uur op te treden, terwijl het THT uit het aardgas na ongeveer 40 uur ruikbaar is en uit het waterstof na circa 100 uur ruikbaar zal zijn. Dit beeld is vergelijkbaar indien een lek grootte van 30 ml aardgas/min. wordt vergeleken met 80 ml H₂/min.

Uit figuur 12 is af te leiden dat waterstofgas eerder aan het oppervlak komt. In figuur 13 is waarneembaar dat THT in een waterstofmengsel juist later aan het oppervlak komt dan in aardgas, ook indien rekening wordt gehouden met een hoger waterstofdebiet (80 ml/min versus 30 ml/min).



Figuur 12: gasconcentratie boven de grond voor aardgas (30ml/min) en waterstof (50ml/min) als functie van de doorstroomtijd



Figuur 13: THT-concentratie boven de grond voor aardgas (30ml/min) en waterstof (80ml/min) als functie van de doorstroomtijd.

Bekend is dat de grond in de praktijk af zal wijken van de gebruikte grond (schoon zand). In de praktijk zal ook humus en bacteriën aanwezig zijn die mogelijk invloed kunnen hebben op de snelheid waarmee THT bovengronds geroken kan worden.

Om dit effect te onderzoeken wordt voorgesteld de metingen te herhalen maar dan met meer humushoudende grondsoorten.

5. Conclusies

Uit de stabiliteitstesten blijkt dat de drie mengsels van THT, Gasodor® S-Free en 2-hexyn allen gedurende drie maanden stabiel zijn in een 100 bar waterstofmengsel voor drie verschillende gehalten van de odorant.

Uit in de literatuur beschreven experimenten aan een gesimuleerd gaslek bestaande uit aardgas, waterstof of uit een mengsel van waterstof en aardgas, blijkt dat de gasmengsels zich als een wolk gedragen en dat geen spontane ontmenging van gassen uit de wolk plaatsvindt. Dit gedrag is ook onderbouwd met theoretische beschouwingen. Het verschil tussen aardgas en waterstof wat betreft verspreiding in lucht is verwaarloosbaar klein.

Voor een gaslek van een mengsel van een odorant in waterstof geldt dat deze zich ook als één gaswolk gedraagt en dat geen ontmenging van de odorant en waterstof plaatsvindt. Wel kan het zijn dat de concentratie in de ruimte niet overal gelijk is door stratificatie, maar dit effect geldt evenzo voor aardgas. Voor wat betreft de verspreiding van gas in een ruimte en de ruikbaarheid van een gaslek geldt dat odorisatie van waterstof even effectief is als odorisatie van aardgas.

Het blijkt dat THT in een schone zandbodem in geval van een gaslek, later aan het oppervlak wordt gedetecteerd dan THT in aardgas. Het wordt aanbevolen om deze metingen te herhalen in meer humusrijke grond, waardoor de praktijkcondities beter benaderd worden.

Referenties

- [1] J. Mouli-Castillo, G. Orr, J. Thomas, N. Hardy, M. Crowther, R. Stuart Haszeldine, M. Wheeldon, A. McIntosh, A comparative study of odorants for gas escape detection of natural gas and hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* **46**, (2021), 14881 - 14899
- [2] DVGW-Regelwerks Arbeitsblatt G 280 (2018-12) `Gasodorierung`
- [3] Erik Polman (Kiwa) Hans van der Vegt (Liander): Kun je een gaslek ruiken? (Can you smell a gas leak?) Article published on disclosed website "Kenniscentrum gasnetbeheer", dec 2016
- [4] Ministerial Decree Gas Quality (MR), valid from 01-01-2019 up to date
- [5] C.J.A.Pulles, J.C. de Laat, C. Lock, GT-200096, april 2021, (Kiwa Technology) Affakkelen en afblazen van waterstof, (Flaring and venting of hydrogen), report made for NBNL
- [6] Pulles C.J.: Eerste vergelijking van waterstof met methaan bij een grote lekkage in een geventileerde ruimte; (First comparison for big hydrogen and methane leaks in a confined space); kenniscentrum gasnetbeheer
- [7] Pulles C.J.: Ontmenging van waterstof;(segregation of hydrogen) kenniscentrum gasnetbeheer
- [8] Mark Crowther, Georgina Orr, James Thomas, Guy Stephens, Iain Summerfield, (Kiwa UK), Energy Storage Component Research & Feasibility, Study Scheme, HyHouse, Safety Issues Surrounding Hydrogen as an Energy Storage Vector, prepared for DECC (Department of Energy and Climate Change), Project 30233, juni 2015
- [9] Dr M J Iivings, Mr S Clarke, Dr S E Gant, Mr B Fletcher, Dr A Heather, Mr D J Pocock, Dr D K Pritchard, Mr R Santon, Mr C J Saunders, Area classification for secondary releases from low pressure natural gas systems, Report RR630, HSE, 2008
- [10] Erik Polman, Harm Vlap, D2.1 Choice for a sulphur free odorant, Hydella programma, August 2021