

HyDelta

WP2 – Odourisation of Hydrogen

D2.1 – Choice for a sulphur free odorant

Status: final

Dit project is medegefinancierd door TKI Energie uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken, onder referentie nummer 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

Document history

Version	Date	Author	Affiliation	Summary of main changes
1	07-05-2021	Erik Polman	Kiwa	First draft
2	21-05-2021	Harm Vlap	DNV	First revision
3	04-06-2021	Erik Polman	Kiwa	Final draft to steering group
4	26-07-2021	Erik Polman	Kiwa	Second final draft to steering group
5	19-08-2021	Erik Polman	Kiwa	2 nd final draft agreed by steering group: end version
6	26-08-2021	Erik Polman	Kiwa	Final draft with minor adaptations

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 review

Partner	Name	Role
Stedin	Frank van Alphen	Steering group
Liander	Johannes de Bruin	Steering group
Gasunie	Jelle Lieffering	Steering group
		Complete HyDelta Supervisory Group

Executive summary

This report describes the selection of a potential third sulphur free odorant for hydrogen for the research within the framework of HyDelta WP2: Odorization.

Two odorants that are already known for natural gas, namely Tetrahydrothiophene (THT) and GASODOR® S-free, were already pre-selected. After a literature search, three odorants were tested for the odour character and the odour behaviour after a selection on the properties of the odorant.

The candidate odorant 2-hexyne was ultimately selected on the basis of the following properties:

- an unpleasant distinctive characteristic odour
- a low odour threshold
- low toxicity
- sulphur-free
- workable dosage: nominal 15 mg/m³(n), minimum 10 mg/m³(n), maximum 35 mg/m³(n).

This odorant will be further tested in the HyDelta WP2 study.

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de selectie van een derde zwavelvrij odorant voor waterstof ten behoeve van het onderzoek in het kader van HyDelta WP2: Odorisatie.

Twee odoranten die al bekend zijn voor aardgas, namelijk Tetrahydrothiopheen (THT) en GASODOR® S-free waren al voorgeselecteerd.

Na een literatuuronderzoek zijn na een selectie op de eigenschappen van de odorant een drietal odoranten getest op het geurkarakter en het geurgedrag. De odoranten zijn breed getest door 600 Stedin technici en specifiek door een expert panel.

De kandidaat-odorant 2-hexyn is uiteindelijk gekozen op grond van de volgende eigenschappen:

- een onaangename karakteristieke geur
- een lage geurdrempel
- een lage toxiciteit
- zwavelvrij
- werkbare dosering: nominaal 15 mg/m³(n), minimaal 10 mg/m³n, maximaal 35 mg/m³n .

Dit odorant zal verder worden beproefd in het HyDelta WP2 onderzoek.

Table of contents

Document summary	2
Executive summary	3
Samenvatting.....	4
1. Introductie.....	6
3. Lopend onderzoek en inpassing in HyDelta	8
3.1 Literatuuronderzoek.....	8
3.2 Selectiecriteria	8
3.3 Geurproeven	10
4. Conclusies en vervolg	12
4.1 Vervolg.....	12
Referenties	13

1. Introductie

Volgens de MR Gaskwaliteit is het momenteel een verplichting om aardgas dat wordt gedistribueerd te odoriseren. Middels de Aansluit- en transportcode gas RNB wordt bepaald dat ook moet worden voldaan aan de NEN 7244. Deze norm zegt over odoriseren:

Wanneer gas van nature geen onaangename, kenmerkende, alarmerende geur heeft, moet er een odorant aan het gas worden toegevoegd. De toegevoegde odorant mag niet giftig zijn en moet onschadelijk zijn in de toegepaste concentratie. De geur moet verdwijnen na verbranding. Voor specifieke doeleinden mag gas zonder odorant worden geleverd. In dat geval moeten permanent andere systemen van lekdetectie functioneren in ruimten waarin gasleidingen zijn geïnstalleerd of gasinstallaties zijn opgesteld [1].

Op dit moment is er nog geen verplichting voor odorisatie van waterstof bij toepassing in de openbare gasvoorziening. Echter ligt het in de lijn der verwachting dat voor waterstofdistributie dezelfde verplichting en eisen volgens dezelfde argumentatie gaan gelden. Waterstof heeft immers van zichzelf geen geur en het is niet logisch om een heel leidingnetwerk van lekdetectie-apparatuur te voorzien. Niet odoriseren kan wel voor een beperkte demonstratie zoals één of twee waterstofwoningen met een korte aanvoerleiding, maar niet voor een grootschalige toepassing in de openbare gasvoorziening.

Een odorant is dus een extra veiligheidsbarrière die wordt toegevoegd zodat een gaslek kan worden geroken, ruim onder de onderste explosiegrens en voor dat dit lekkende gas tot een incident kan leiden. De onderste explosiegrens van waterstof is 4,1 vol% en die van aardgas is 5 à 6 vol% (afhankelijk van het type aardgas, voor G-gas is dit 5,9 vol%) [2]. Dit betekent dat de odorant dat we voor waterstof zouden kiezen, ongeveer zeker zo goed waar moet zijn te nemen, bij dezelfde dosering, als de odorant dat we nu voor aardgas gebruiken.

In het kader van het onderzoek naar de geschiktheid van een odorant voor waterstof, zijn er op voorhand twee odoranten gekozen, namelijk tetrahydrothiopheen (THT) en GASODOR®. Het derde odorant wordt in het kader van het HyDelta-onderzoek geselecteerd. Hierbij is een brede verkenning gedaan naar mogelijke alternatieve odoranten, bij voorkeur zwavelvrij.

In het onderzoek wordt een inventarisatie gedaan naar mogelijke odoranten en vervolgens is op basis van bekende eigenschappen een selectie gemaakt. De geselecteerde odoranten zijn volgens op geurkenmerk en geursterkte getest.

2. Selectiecriteria voor een odorant

De norm NEN-EN-ISO13734 [3] geeft goede aanbevelingen voor de eigenschappen waar een odorant voor een gas aan hoort te voldoen.

Deze zijn als volgt:

1. het moet goed ruikbaar zijn bij een lage concentratie;
2. de geur moet onaangenaam zijn en niet te verwarren met een andere geur, zodat er een alarmerende werking van de geur uitgaat;
3. het geurkarakter moet gelijk blijven in geconcentreerde en in verdunde vorm;
4. de odorant moet stabiel zijn bij mengen met (aard)gas en bij het opslaan van gas;
5. de odorant mag niet condenseren in de leiding;
6. bij verdamping mogen er geen resten in de leiding achterblijven;
7. de odorant moet ook toepasbaar zijn bij lage temperaturen;
8. bij verbranding mogen geen restproducten achterblijven;
9. de odorant mag geen reactie met het gas aangaan.

Niet alle eigenschappen zijn beschreven in de literatuur, maar een groot deel wel. Wanneer een geur als zoet en aangenaam wordt beoordeeld, is dat een reden om de betreffende odorant niet te selecteren.

Hetzelfde geldt voor een te hoge geurdrempel. Als de geurdrempel hoog is, betekent dit dat het gas pas bij hogere concentraties waarneembaar is, dan wel dat er veel odorant moet worden toegevoegd. Beide situaties zijn onwenselijk.

Het kookpunt van de odorant kan ook een uitsluitcriterium zijn. Wanneer de odorant onder bedrijfscondities condenseert, dan kan de odorant ook oplossen in vloeistoffen die onverhoopt in de gasleiding aanwezig kan zijn, waarmee de werking van de odorant te niet wordt gedaan.

3. Lopend onderzoek en inpassing in HyDelta

3.1 Literatuuronderzoek

Op basis van eigen literatuuronderzoek door zowel Kiwa als DNV en Stedin, is een zogenaamde longlist gemaakt, die samengevat is weergegeven in tabel 1. Voor zover beschikbaar zijn de relevante gegevens van de afzonderlijke geurstoffen aan de tabel toegevoegd.

Bij het literatuuronderzoek is o.a. gekeken naar het Hy4Heat onderzoek in de UK, waarbij in totaal acht odoranten zijn gescreend. Verder is o.a. gekeken naar eerdere onderzoeken waarbij de toepassing als odorant wordt geclaimd door de auteurs.

3.2 Selectiecriteria

Voorafgaand aan het onderzoek is een lijst met eisen opgesteld waaraan een alternatief odorant dient te voldoen. Deze zijn grotendeels gebaseerd op de eisen, die nu ook voor aardgas gelden (zie Hoofdstuk 2), aangevuld met een specifieke eis voor waterstof:

- De odorant dient zodanig gekozen zijn, dat verwarring met andere stoffen is uitgesloten;
- Het geodoriseerde gas moet door een persoon met een normaal reukvermogen goed kunnen worden waargenomen;
- De waarneming van de geur alarmerend zijn;
- 1% gas in lucht moet nog een duidelijk herkenbare alarmerende geur hebben;
- De geur mag niet veranderen bij verdunning;
- De odorant moet stabiel blijven in het gassysteem en geen reacties aangaan met de waterstof;
- De odorant mag niet schadelijk zijn voor componenten in het gassysteem;
- De odorant mag geen beperkingen geven bij de toepassing van de waterstof en geen restproducten achterlaten;
- De odorant dient beschikbaar en betaalbaar te zijn.

De gevonden odoranten zijn geclassificeerd in driegroepen:

- bewezen geschikt;
- twijfelachtig en/of minder geschikt. Eventueel nader onderzoek noodzakelijk;
- bewezen ongeschikt.

Lopend onderzoek: odorisatie onderzoek bij Stedin met DNV. Op een eerder stadia heeft Stedin besloten om een eerste inventarisatie uit te voeren naar mogelijke zwavelvrije alternatieve odoranten. Het onderzoek omvat een brede inventarisatie naar mogelijke zwavelvrije odoranten.

Potentiële odoranten zijn in kaart gebracht en drie odoranten zijn aangeboden aan ruim 600 medewerkers van Stedin (gascollega's in die in de uitvoering actief zijn).

In tabel 1 zijn deze samengevat op grond van de hoofdcriteria: de geurdrempel, het geurkarakter en de oplosbaarheid in vloeistoffen.

Tabel 1: gross list van kandidaatorodoranten [3 - 13]

	Geur- drempel	Geurkarakter	water- oplosbaarheid
[ppm]			
THT	0,00062	Onaangenaam	onoplosbaar
Gasodor S-Free			onoplosbaar
2,3-butadion	0,002	Bedorven boter	onoplosbaar
ethyl suiker lacton	10	Caramel	
ethylisobutyraat	0,000022	Fruiting	865 g/l
5-ethylidien-2-norborneen	0,014	Petroleum	onoplosbaar
cyclohexaan	2,5	Petroleum	onoplosbaar
methyl tert-butyl ether	0,0055	Alcohol/ether	5,1 g/l
tri-methylamine	0,48	visachtig/ammoniak	oplosbaar
2-hexyn	<0,0022	Karakteristiek	onoplosbaar
1-pentyn		Knoflook en vismengsel	1,05 g/l
ethyl isocyanide (enamine of isocyano ethaan)	0,0006	"the Godzilla of scent"	soluble
n-butyl isocyanide		Scherp, onaangenaam	
Methyl methacrylaaat	0,205	Scherp, zwavelachtig	15,8 g/l
DES (DiEthylStilbestrol)		Geurloos	
1-butyn		acetyleen	2,9 g/l
5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2 (5h)furanon		Zoet, fruitig, caramel	oplosbaar
diverse selenides		Knoflook	
mengsel van aldehyde, acrylaaat en selenide		Fruiting	licht oplosbaar
cyclo-octyne		Karakteristiek, intens en onaangenaam	
acetyleen	226	Knoflook, fosfine	1,185 g/l
phosphine		knoflook, visachtig	

Op grond van de eigenschappen zijn de volgende top drie odoranten geselecteerd. Deze zijn aangeschaft en hier zijn vervolgens geurproeven mee gedaan.

Dit betreft:

- 5-Ethylidien-2-norboneen; de reden voor de selectie was dat dit odorant redelijk beoordeeld is in het project Hy4Heat;
- Methyl tert-butyl ether; het geurkenmerk lijkt goed. De geurdrempel is laag en de stof lijkt goed te kunnen worden geproduceerd en is niet toxisch. Een nadeel is dat deze stof gedeeltelijk oplosbaar is in water.;
- 2-hexyn; het geurkenmerk lijkt goed, de geurdrempel is laag evenals de toxiciteit en de oplosbaarheid in water is slecht.

3.3 Geurproeven

Vervolgens is een eerste onderzoek gedaan door de drie odoranten aan te bieden aan ruim 600 medewerkers van Stedin die in de uitvoering actief zijn. Alhoewel de beoordelingen sterk uiteen liepen en onderhevig waren aan onderlinge beïnvloeding, werd 2-hexyn door nagenoeg alle medewerkers aangewezen als meest onderscheidend en alarmerend.

Op het laboratorium van DNV zijn geurproeven gedaan aan de top drie odoranten. Hierbij zijn door vier personen (experts) geroken aan geurmonsters waarbij in een opstelling, geodoriseerd waterstof met lucht wordt gemengd. De uitkomsten van het brede onderzoek bij Stedin zijn hierbij niet vermeld en ook is niet vermeld welk stof is aangeboden (blinde test).

Hierbij is het volgende bepaald:

- wat is de geursterkte bij een 100-voudige verdunning?;
- hoe ruikt het gas?;
- Hoe verhoudt de geur zich tot die van nominaal geodoriseerd THT (18 mg/m³).

Tabel 2: ervaringen van het panel met de drie kandidaatorodanten

Verbinding	Concentratie in H ₂ (ppm)	Panellid	Geurkarakter en sterkte
5-Ethylideen-2-norboneen	17	1	las werkplaats. Niet sterk en weinig alarmerend
		2	Vies, verbrand of bedorven vlees. Alarmerend. Sterkte OK
		3	Zoetig. Niet alarmerend. Sterkte OK
		4	Synthetische lucht, gascondensaat, Licht alarmerend. Sterkte OK
Tert-butyl methyl ether	10	1	muf, lucht in een fietsband. Niet alarmerend. Sterkte is zwak
		2	beetje zoetig, weinig alarmerend. Sterkte is zwak
		3	ruikt iets, maar kan 't niet plaatsen
		4	Urine? Zeer zwakke geur
2-hexyn	14	1	chemisch, polyester matten, 2-componenten lijn. Stinkt, maar niet alarmerend. Sterkte OK
		2	beetje THT-achtig. Alarmerend. Sterkte OK
		3	ruikt niet veel... benzine? THT? Niet alarmerend
		4	chemisch, zwavelig. Alarmerend. Sterkte OK.

Op basis van de ervaringen van de panelleden is gekozen voor 2-hexyn.

Het mengsel van 14 ppm 2-hexyn odorant in waterstof was nog goed te ruiken bij een 2000-voudige verdunning en heeft dus een lage geurdrempel.

De sterkte is bepaald ten opzichte van 100-voudig verdund geodoriseerd G-gas. De concentratie in het zogenaamde moedergas was 14 ppm. Bij een 350-voudige verdunning is de geursterkte vergelijkbaar met 100-voudig verdund G-gas, overeenkomend met 4 ppm, ofwel 15 mg/m³(n). De minimale- en maximale concentraties zijn vastgesteld op respectievelijk 10 en 35 mg/m³(n).

Ook de toxiciteit van 2-hexyn is gering. De TWA waarde, (tijdgewogen maximale concentratie gedurende 8 uur waaraan een mens mag worden blootgesteld), bedraagt 1000 ppm. Dit betekent dat er geen toxiciteitsrisico is bij expositie aan onverdund gas. Hoewel bij toelating als odorant waarschijnlijk een risico-evaluatie zal volgen, zijn er nu nog geen barrières in verband met de toxiciteit gesignaleerd.

4. Conclusies en vervolg

Na een literatuuronderzoek zijn na een selectie op de eigenschappen van de odorant een drietal odoranten getest op het geurkarakter en het geurgedrag.

De odorant 2-hexyn is uiteindelijk gekozen op grond van de volgende eigenschappen:

- een onaangename karakteristieke geur;
- een lage geurdrempel;
- een lage toxiciteit;
- zwavelvrij;
- een werkbare dosering: nominaal 15 mg/m³n, minimaal 10 mg/m³n, maximaal 35 mg/m³(n)

4.1 Vervolg

Het gekozen odorant wordt opgenomen in het vervolg van het testprogramma van HyDelta met de al gekozen odoranten THT en GASodor®- S-free.

De odoranten worden in het kader van het verkennend onderzoek HyDelta WP2; odorisatie, onderworpen aan de volgende testen:

- de stabiliteit van het odorant in waterstof, waarbij gedurende 3 maanden wordt gemeten;
- de geurbeleving door een panel van ca. 20 personen.

Alvorens een odorant op de markt wordt toegelaten, is meestal een uitgebreider onderzoek nodig dan op dit moment uitgevoerd wordt. Verdere aspecten dienen dan onderzocht te worden zoals:

- de impact van odorant op leidingmaterialen;
- impact op regelaars, afsluiters, gasmeters;
- de impact van odorant op verbrandingstoestellen en brandstofcellen;
- hoe verspreidt het odorant zich in de lucht?;
- een screening op milieu- en gezondheidsaspecten;
- beleving van maatschappelijk draagvlak (bredere afspiegeling dan ca. 20 personen);
- risico analyses; Hoe kan je een 'nieuw' odorant het beste introduceren.

Mogelijk kunnen deze in een volgende fase van het HyDelta-onderzoek worden onderzocht.

Referenties

- [1] NEN 7244-1:2014 nl: Gasvoorzieningsystemen - Leidingen voor maximale bedrijfsdruk tot en met 16 bar - Deel 1: Nederlandse editie op basis van NEN-EN 12007-1 - Algemene functionele eisen
- [2] NEN-EN-ISO 13734:2000 en: Aardgas - Organische zwavelverbindingen gebruikt als geurstoffen - Eisen en beproevingsmethoden
- [3] N.V. Nederlandse Gasunie, Physical properties of gases, 1980
- [4] <https://akjournals.com/view/journals/10973/99/1/article-p9.xml>
- [5] <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.694.8668&rep=rep1&type=pdf>
- [6] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4258209.htm
- [7] <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1008621.html>
- [8] <https://patents.google.com/patent/US20090179177A1/en>
- [9] <https://patentimages.storage.googleapis.com/a0/ac/fe/9de6788cf65256/EP3039100B1.pdf>
- [10] <https://patents.google.com/patent/WO2006050630A2/en>
- [11] http://www.airproducts.nl/microsite/nl/integrasafety/pdf/MSDS_acetylene.pdf
- [12] <https://www.airgas.com/msds/001070.pdf>
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diethylstilbestrol#section=Physical-Description>.
- [14] Hy4Heat WP2: odorant - <https://www.hy4heat.info/reports>