

HyDelta

WP2 – Odourisation of Hydrogen

D2.5 – Advice on odorant choice

Status: Eindrapport mei 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	13th April-22	Erik Polman	Kiwa	Final draft reviewed by DNV and Kiwa internally
2	19 th April-22	Erik Polman	Kiwa	Draft sent for review to Steering Group and Sounding Board (in parallel)
3	25 nd May-22	Erik Polman	Kiwa	Some comments were made on the main conclusions and these have all been implemented in the report

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
Stedin	Frank van Alphen
Liander	Johannes de Bruin
GTS	Jelle Lieffering
NEC, Kiwa, DNV, TNO, NBNL, Stedin, Alliander	HyDelta Supervisory Group

Executive summary

This report is part of HyDelta work package 2 “Odourisation”. The research question within this part of the HyDelta program was:

“what is the odor strength and odor characteristic of candidate odorants in hydrogen and how do these relate to the odor characteristic and odor strength in natural gas?”

With the results of this research, the studies that have been done before within this work package and a literature search on foreign experiences, an attempt has been made to provide preliminary advice on a suitable odorant for hydrogen.

The research into the smell of three selected odorants THT, GASODOR® S-free and 2-hexyne, shows that the smell of all three odorants in hydrogen is comparable to the smell in natural gas. This applies to the perceptibility of the odors, the perceived odor strength and the perceived odor characteristics. The same dosage of odorant can be used for hydrogen as is required for natural gas. Based on the findings from the HyDelta program Work Package 2, it is possible to make a choice for an odorant for hydrogen on the short term, but not yet for the long term. The three odorants studied each have specific advantages and disadvantages. Some properties are not yet fully known.

An important consideration will be whether the public recognizes and associates the odor with gas and whether the odor perception will lead to an action, such as turning off the gas supply.

If the use of fuel cell applications should increase strongly and no cleaning is applied just before the fuel cell, the choice of odorant is not yet clear. THT seriously affects the performance of polymer fuel cells, GASODOR® S-free also adversely affects the performance and the influence of 2-hexyne is not yet known. Several properties of 2-hexyne for an odorant have not yet been tested and it has not yet been investigated whether this odorant can be produced in an economical way.

THT seems to be the best choice for the first hydrogen projects in the public gas supply. The main reasons for this are that there is not (yet) an ideal candidate odorant available and also because too much knowledge is still lacking to apply a new sulphur-free odorant.

The most important missing knowledge questions are:

- how do remnants of THT in the network affect the functioning of the new odorant?
- how does the odorant behave when released into the soil after a gas leakage?
- how is the smell perceived by the public?

These questions have already been answered for THT. In addition, the smell of THT is known to the public and the alarming effect of THT has been proven.

In the long term, when fuel cells are widely used, there is a need for an odorant that does not affect the performance of fuel cells, does not cause harmful environmental effects and has a repulsive and characteristic odour.

Samenvatting

Dit rapport maakt onderdeel uit van HyDelta werkpakket 2 “Odorisatie”. De onderzoeksvraag, die binnen dit onderdeel van het HyDelta programma luidde:

“wat is de geursterkte en het geurkenmerk van kandidaat-odoranten in waterstof en hoe verhouden deze zich met het geurkenmerk en de geursterkte in aardgas?”

Met behulp van dit uitgevoerde onderzoek, de reeds eerder uitgevoerde onderzoeken in dit werkpakket en met behulp van een literatuurstudie naar buitenlandse ervaringen met gasodoranten, is getracht om een voorlopig advies te geven over een geschikt odorant voor waterstof.

Uit het onderzoek naar de geur van drie geselecteerde odoranten THT, GASODOR® S-free en 2-hexyn, blijkt dat de ruikbaarheid van alle drie de odoranten in waterstof, vergelijkbaar is met de ruikbaarheid in aardgas. Dit geldt zowel voor de waarneembaarheid van de geur, de ervaren geursterkte en het waargenomen geurkenmerk. Voor waterstof kan ook dezelfde dosering aan odorant worden aangehouden als voor aardgas nodig is. Het is op basis van de bevindingen uit het HyDelta programma Werkpakket 2, is het mogelijk om een keuze te maken voor een odorant op de korte termijn, maar nog niet voor de lange termijn. De drie onderzochte odoranten hebben elk specifieke voor- en nadelen. En enkele eigenschappen zijn nog niet volledig bekend.

Een belangrijke afweging zal zijn of het publiek de geur herkent en associeert met gas en dat de geurwaarneming tot een actie zal leiden, zoals bijvoorbeeld het sluiten van de gastoevoer.

Wanneer het gebruik van brandstofceltoepassingen een vlucht mocht nemen en geen reiniging voor de brandstofcel wordt toegepast, is de keuze van de odorant nog niet eenduidig. THT beïnvloedt de werking van polymere brandstofcellen in ernstige mate, GASODOR® S-free heeft eveneens een nadelige invloed op de werking en van 2-hexyn is de invloed nog niet bekend. Van 2-hexyn zijn meerdere eigenschappen voor een odorant nog niet getest en is ook nog niet onderzocht of dit odorant op een acceptabel prijsniveau kan worden geleverd.

Voor de eerste waterstofprojecten in de openbare gasvoorziening lijkt THT de beste keuze. De belangrijkste redenen hiervoor zijn dat er (nog) geen ideale kandidaat-odorant beschikbaar is en ook omdat er nog teveel kennis ontbreekt om een nieuw zwavelvrij odorant toe te passen.

De belangrijkste ontbrekende kennisvragen zijn:

- hoe beïnvloeden restanten THT in het net de werking van het nieuwe odorant?
- hoe is het gedraagt de odorant bij vrijkomen in de bodem na een gaslek?
- hoe wordt de geur ervaren door het publiek?

Voor THT zijn deze vragen al beantwoord. Bovendien is de geur van THT bekend bij het publiek en heeft de alarmerende werking van THT zich heeft bewezen.

Op de lange termijn en wanneer brandstofcellen grootschalig zouden worden toegepast, is er behoefte aan een odorant dat de werking van brandstofcellen niet beïnvloedt, dat geen schadelijke milieueffecten veroorzaakt en een afstotende en kenmerkende geur heeft.

Table of contents

Document summary	2
Executive summary	3
Samenvatting.....	4
1. Introductie.....	6
2.1 Bereiding van de mengsels.....	7
2.2. Uitvoering van de proef.....	7
2.2 Resultaten.....	9
2.2.1 THT.....	9
2.2.3 GASODOR® S-free.....	11
2.2.4 2-hexyn.....	12
3. Ervaringen met de keuze van een odorant	14
3.1 Odoranten in Europa	14
3.2 De perceptie van een odorant.....	14
3.3 Ervaringen met een verandering van odorant	16
3.4 Ervaringen met de keuze voor een odorant voor waterstof.....	17
4. De keuze van een odorant voor waterstof.....	18
5. Conclusies.....	19
Referenties	20

1. Introductie

Dit rapport maakt onderdeel uit van HyDelta werkpakket 2 “Odorisatie”. De onderzoeksvraag, die binnen dit onderdeel van het HyDelta programma wordt beantwoord is:

Wat is de geursterkte en het geurkenmerk van kandidaat-odoranten in waterstof en hoe verhouden deze zich met het geurkenmerk en de geursterkte in aardgas?

Deze vragen zullen beantwoord worden door een proef met een geurpanel.

Ook wordt geprobeerd om met behulp van de resultaten van reeds uitgevoerd HyDelta-onderzoek uit werkpakket 2 “odorisatie” en uit internationale ervaringen tot een advies voor een odorant voor waterstof te komen.

De internationale ervaringen worden door middel van een korte literatuurstudie verzameld en betreffen de toepassing van odoranten voor aardgas, de omschakeling naar een ander odorant in de gasvoorziening en de eerste ervaringen met de odorisatie van waterstof.

De resultaten van deze analyse alsmede de resultaten van het geurpanel zullen samengevat in een semi-kwantitatieve beoordeling van de aspecten die belangrijk zijn voor de toepassing van een odorant in waterstof. Deze beoordeling kan als hulpmiddel worden gebruikt voor de identificatie van witte vlekken in de huidige kennis over odoranten en eventueel ook om een voorlopige keuze voor een odorant voor waterstof te maken.

2. Geurtesten van drie odoranten in waterstof

Op het laboratorium van DNV hebben Kiwa Technology en DNV een geurtest uitgevoerd met drie odoranten in waterstof en in aardgas. Hierbij stonden de volgende vragen centraal:

- hoe is de geur van de odorant in waterstof, vergeleken met die in aardgas?
- hoe is de geursterkte van de odorant in waterstof, vergeleken met die in aardgas?
- is de odorant in waterstof ook bij lage concentraties ruikbaar?

Het doel van deze testen is om na te gaan of een mengsel van odorant in waterstof een vergelijkbare geur en geursterkte heeft als het vergelijkbare mengsel van een odorant in aardgas. Dit is van belang indien hetzelfde odorant als in aardgas wordt toegepast en het doel daarbij is om de herkenbaarheid van de vertrouwde en reeds bekende geur bij het publiek zoveel mogelijk te benaderen. Ook kunnen eventuele trendmatige verschillen ten gevolge van de invloed van het soort gas (aardgas c.q. waterstof) op de geur worden onderzocht.

Door de odorant op twee verschillende verdunningsgraden te meten, kan nagegaan worden of het geurkarakter behouden blijft bij verschillende verdunningen van de odorant. Dit is één van de eisen die in NEN-EN-ISO13734 is genoemd als vereiste voor een odorant in gas [1].

Verder kan uit de ervaringen van het geurpanel worden nagegaan of de geur als alarmerend wordt ervaren.

2.1 Bereiding van de mengsels

Voor de bereiding van de waterstof/odorant gasmengsels is gebruik gemaakt van waterstof van een hoge zuiverheid (minimaal 99,999 vol%) waaraan odorant is toegevoegd.

Voor de aardgasmengsels is ongeodoriseerd G-gas van het gasstation Ommen gecompriemd tot 100 bar in stalen cilinders. Bij analyse van het gas bleek dat er 0,41 ppm waterstofsulfide (H_2S) in dit gas zit. Aan dit gas is odorant toegevoegd.

Twee van deze odoranten, Tetrahydrothiopheen (THT) en GASODOR® S-free zijn gekozen in het bepalen van de scope. Daarnaast is een derde odorant (2-hexyn), in de eerste fase van het HyDelta onderzoek WP2: “Odourisation of hydrogen” geselecteerd [2].

Voor dit onderzoek is gemeten aan de nominale hoeveelheid odorant. Dit wil zeggen de richtwaarde van de odorant.

In de praktijk kan de waarde variëren door onderodorisering, overodorisering of door eventuele adsorptie van odorant aan de leidingwand.

De nominale waarde voor THT is vastgelegd in de MR gaskwaliteit en bedraagt $18 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ [ref].

GASODOR® S-free wordt niet toegepast in Nederland, maar wel in Duitsland. Voor Duitsland is de nominale waarde vastgelegd in DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 en deze bedraagt $14 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ [3].

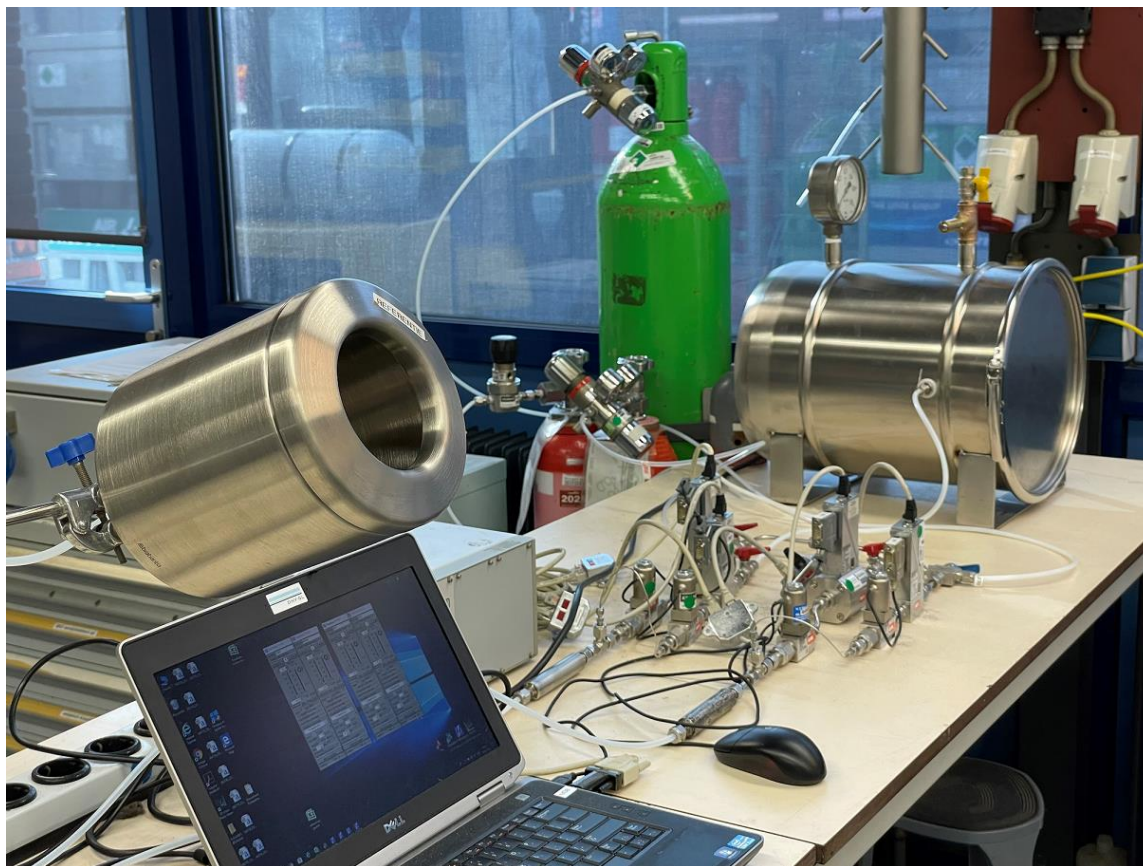
Voor 2-hexyn is de nominale waarde in een eerder onderzoek vastgesteld op $15 \text{ (mg/m}^3(\text{n}))$ door de geursterkte te vergelijken met die van THT [2].

2.2. Uitvoering van de proef

De test is uitgevoerd met in totaal 8 panelleden. De panelleden zijn niet vooraf getest op hun reukvermogen maar zijn wel allen betrokken in de gastechniek en zijn daarom vertrouwd met de geur van aardgas.

Er wordt geroken aan twee geurbekers die naast elkaar staan opgesteld. In één van de geurbekers wordt een met lucht verdund aardgas-odorant mengsel aangeboden en in de andere geurbeker een met lucht verdund waterstof-odorant mengsel. Door middel van mass flow controllers kan de verhouding gas tot lucht worden ingesteld.

De panelleden weten niet welk mengsel (waterstof/odorant/lucht en aardgas/odorant/lucht) bij welke geurbeker hoort en ook niet welk odorant wordt aangeboden.



Figuur 1: foto van de geuropstelling

Er worden twee verdunningen aangeboden:

1. Een mengsel van 1 % aardgas dan wel waterstof in lucht
2. Een mengsel van 0,1% aardgas dan wel waterstof in lucht

De eerste verdunning betreft 20% van de waarde van de onderste explosiegrens (LEL) in lucht. Dit is de standaard geurtest waarbij 99% van de mensen een geur moet kunnen waarnemen.

De tweede verdunning is een test om na te gaan of de odorant ook bij lage concentraties in lucht, namelijk tien maal lager dan de 20% LEL grens, kan worden geroken en om na te gaan of het geurkarakter gelijk is bij een afwijkende verdunning.

De panelleden kunnen steeds een vergelijking maken tussen de twee geurbekers. De bevindingen worden genoteerd in een formulier dat is weergegeven in tabel 1.

Tabel 1: invulformulier voor de geurtesten

Monster X		Monster Y	
Neemt u een geur waar?	Ja/Nee	Neemt u een geur waar?	Ja/Nee
Hoe omschrijft u de geur?		Hoe omschrijft u de geur?	
Hoe is de geursterkte?	Zeer zwak/zwak/goed/sterk	Hoe is de geursterkte?	Zeer zwak/zwak/goed/sterk
Is de geur overeenkomend met Y?			
Zo nee wat is het verschil?			

De panelleden zijn in totaal drie maal (drie odoranten bij twee verdunningen) opgeroepen in tweetallen voor de geurtest. Dit om beïnvloeding van de panelleden onderling door verbale of non verbale communicatie te voorkomen.

De geursterkte is opgegeven in de categorieën zeer zwak, zwak, goed en sterk. De panelleden hebben geen referentie wat een zwakke of sterke geur is, maar door de vergelijking van de twee geuren die in één sessie worden geroken, kan in ieder geval nagegaan worden of de waargenomen geursterkte binnen één sessie al dan niet als gelijkwaardig wordt beoordeeld.

In een poging om het begrip geursterkte te kwantificeren, wordt de gemiddelde score genoemd voor de panelleden die een geur kunnen waarnemen. Hierbij wordt 1 punt gegeven voor “zeer zwak”, 2 punten voor “zwak”, 3 punten voor “goed” en 4 voor “sterk”.

2.2 Resultaten

De resultaten worden besproken per type odorant.

2.2.1 THT

In tabel 2 staan de resultaten van THT in aardgas en waterstof vermeld.

Tabel 2: resultaten 1:100 verdund en 1:1000 verdund THT in aardgas en in waterstof

	THT in aardgas	THT in waterstof
verdunding	1:100	1:100
geur waarneembaar	8 maal ja (100%)	8 maal ja (100%)
geuromschrijving	5x THT, 2x THT/H ₂ S, 1x "anders"	8x THT
sterkte	2x zwak 3x goed 3x sterk	6x goed 2x sterk
gemiddelde geursterkte	2,9	3,3
is de geur overeenkomend?	5x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	2x: THT/H ₂ iets sterker 1x THT/NG heeft zwavelgeur	

	THT in aardgas	THT in waterstof
verdunding	1:1000	1:1000
geur waarneembaar	7 maal ja (87,5%)	7 maal ja (87.5%)
geuromschrijving	6x THT, 1x chemisch onaangenaam	6x THT, 1x chemisch onaangenaam
sterkte	1x zeer zwak 3x zwak 3x goed	1x zeer zwak 2x zwak 4x goed
gemiddelde geursterkte	2,3	2,4
is de geur overeenkomend?	2x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	2x THT/H ₂ zwakker 1x THT/H ₂ zoeter 1x THT/H ₂ scherper 2x nvt	

De waarneembaarheid van de geur is voor THT volledig voor 1 op 100 verdund gas. Dit geldt zowel voor THT in aardgas als in waterstof. Voor 1 op 1000 verdund gas is de waarneembaarheid bijna volledig. Eén panellid neemt geen geur waar. Ook dit geldt voor zowel THT in aardgas als in waterstof.

THT is een bekende geur voor de panelleden. De geur wordt 7 maal herkend in aardgas en 8 maal in waterstof. Voor aardgas wordt twee maal opgemerkt dat er een waterstofsulfide geurtje aan het gas zit. Dit klopt met de aanwezigheid van 0,41 ppm H₂S in het geteste aardgas. Volgens de Ministeriële Regeling gaskwaliteit is maximaal 5 gram anorganische zwavelverbindingen in aardgas toegestaan [4]. Voor alleen waterstofsulfide, zou dit neerkomen op maximaal 3,5 ppm.

In het gas dat 1 op 1000 is verdund wordt de waterstofsulfidegeur niet meer opgemerkt. 6 van de 8 panelleden benoemen THT als geur en 1 panellid beoordeelt de geur als "chemisch onaangenaam" voor zowel THT in aardgas als in waterstof.

De geursterkte voor THT in waterstof wordt als iets sterker beoordeeld dan in aardgas, maar het verschil is gering. De geursterkte in 1000 maal verdund gas wordt als iets minder sterk beoordeeld, wat te verwachten is. De geursterkte wordt bij deze verdunding gelijk beoordeeld voor THT in aardgas en in waterstof.

Conclusie geurproeven THT:

De geur THT wordt door vrijwel alle panelleden herkend in zowel aardgas als in waterstof. De geursterkte in 1 op 100 verdund waterstof wordt als iets sterker beoordeeld als voor aardgas. Het geurkarakter in 1000 maal verdund gas is gelijk voor THT in aardgas en voor waterstof. Al met al is er zo goed als geen verschil waargenomen tussen de geursterkte van THT in waterstof en die in aardgas wat betreft waarneembaarheid, geurkarakter, geursterkte en geurvastheid bij

verduunning. THT kan daarom op basis van deze onderzochte eigenschappen als odorant in waterstof worden toegepast.

2.2.3 GASODOR® S-free

In tabel 3 staan de resultaten van GASODOR® S-free in aardgas en waterstof vermeld.

Tabel 3: resultaten 1:100 verdund en 1:1000 verdund GASODOR® S-free in aardgas en in waterstof

	GASODOR® S-free in aardgas	GASODOR® S-free in waterstof
verduunning	1:100	1:100
geur waarneembaar	8 maal ja (100%)	8 maal ja (100%)
geuomschrijving	2x Gas odor S-free 1x afstotend 1x polyester 1x metalig 3x “weet niet”	2x Gas odor S-free 1x afstotend 1x polyester 1x metalig 3x “weet niet”
sterkte	1x zwak 2x goed 1x goed/sterk 4x sterk	1x zwak 1x goed 1x goed/sterk 5x sterk
gemiddelde geursterkte	3,4	3,6
is de geur overeenkomend?	6x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	1x THT/H ₂ is muffe 1x niet vergelijkbaar	

	GASODOR® S-free in aardgas	GASODOR® S-free in waterstof
verduunning	1:1000	1:1000
geur waarneembaar	8 maal ja (100%)	8 maal ja (100%)
geuomschrijving	2x Gas odor S-free 1x chemisch 1x bitterkoekjes 1x muf 3x “weet niet”	2x Gas odor S-free 1x chemisch 1x bitterkoekjes 1x muf 3x “weet niet”
sterkte	3x zeer zwak 3x zwak 2x goed	2x zeer zwak 4x zwak 2x goed
gemiddelde geursterkte	1,9	2
is de geur overeenkomend?	6x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	1x Sfree/H ₂ sterker 1 x niet vergelijkbaar	

De waarneembaarheid van de geur is voor GASODOR® S-free volledig voor 100 verdund gas. Dit geldt zowel voor GASODOR® S-free in aardgas als in waterstof. Ook voor 1 op 1000 verdund gas is de waarneembaarheid volledig.

GASODOR® S-free is beroepsmatig enigszins bekend bij de panelleden en deze geur wordt door 2 panelleden herkend. Verder worden de kenmerken “afstotend”, “polyester” en “metalig” genoemd. 3 panelleden kunnen de geur niet benoemen. Ongeveer de helft van de panelleden herkent de geur of vindt de geur afstotend. Gezien het kleine aantal panelleden is het moeilijk om hier conclusies aan te verbinden, maar de gewenste odorantfunctie van alarmering is bij dit panel slechts gedeeltelijk waargenomen. Dit lijkt inherent aan het type odorant en dit geldt voor zowel GASODOR® S-free in aardgas als in waterstof. Dit zal in hoofdstuk 3 verder worden gededd.

Voor 1 op 1000 verdund gas zijn de benamingen iets anders en wordt de term “afstotend” niet meer genoemd. Wel is er volledige overeenkomst tussen de benamingen van het geurkenmerk van GASODOR® S-free in waterstof en aardgas.

De geursterkte is voor GASODOR® S-free in waterstof vrijwel gelijk aan die in aardgas. De geursterkte in 1000 maal verdund gas wordt als minder sterk beoordeeld, wat te verwachten is. De geursterkte wordt bij deze verdunning gelijk beoordeeld voor GASODOR® S-free in aardgas en in waterstof.

Conclusie geurproeven GASODOR® S-free :

De geur GASODOR® S-free wordt door 2 panelleden herkend. Ongeveer de helft van de panelleden herkent de geur of vindt deze afstotend. De andere panelleden hebben diverse andere benamingen voor de geur in zowel aardgas als in waterstof maar de benamingen zijn wel gelijk voor GASODOR® S-free in aardgas en in waterstof.

De geursterkte en het geurkarakter worden gelijk beoordeeld voor GASODOR® S-free in aardgas en in waterstof. De benaming van de geur is voor 1 op 1000 verdund gas iets anders dan voor 1 op 1000 verdund gas. Echter, benaming van de geur is voor 1 op 1000 verdund waterstof gelijk voor aardgas en waterstof.

GASODOR® S-free in waterstof voldoet in gelijke mate als GASODOR® S-free in aardgas.

2.2.4 2-hexyn

In tabel 4 staan de resultaten van In tabel 2 staan de resultaten van 2-hexyn in aardgas en waterstof vermeld.

Tabel 4: resultaten 1:100 verdund en 1:1000 verdund 2-hexyn in aardgas en in waterstof

	2-hexyn in aardgas	2-hexyn in waterstof
verdunning	1:100	1:100
geur waarneembaar	8 maal ja (100%)	8 maal ja (100%)
geuromschrijving	2x THT, 1x hexyn, 1x polyester lijm, 1x brandlucht, 1x penetrant 2x "weet niet"	1x THT, 1x hexyn, 1x fruitig, 1x polyester lijm, 1x brandlucht, 1x alarmerend, 1x penetrant, 1x "weet niet"
sterkte	1x zeer zwak 1x zwak 1x goed 4x goed/sterk 1x sterk	1x zeer zwak 6x goed 1x goed/sterk
gemiddelde geursterkte	3	2,8
is de geur overeenkomend?	3x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	3x hexyn/H ₂ sterker 1x hexyn NG heeft zwavelgeur 1x hexyn/H ₂ kunstmatiger	

	2-hexyn in aardgas	2-hexyn in waterstof
verdunning	1:1000	1:1000
geur waarneembaar	6 maal ja (75%)	6 maal ja (75%)
geuromschrijving	1x THT 1x polyesterlijm 1x penetrant 1x scherp 1x vervelend 1x weet niet	1x THT 1x alarmerend 1x penetrant 1x weëig 1x polyesterlijm 1x weet niet
sterkte	3x zeer zwak 3x zwak	1x zeer zwak 5x zwak
gemiddelde geursterkte	1,5	1,8
is de geur overeenkomend?	4x ja	
wat zijn de verschillen in geur?	2x hexyn/H ₂ zwakker	

De geur is voor alle panelleden waarneembaar voor 1 op 100 verdunning. Bij een 1 op 1000 verdunning nemen twee panelleden de geur niet meer waar.

De geur wordt door 2 (in aardgas) respectievelijk 1 panellid (in waterstof) met THT geassocieerd. In dit opzicht voldoet dus de functie van alarmering. Dit geldt ook voor de benamingen penetrant en 1 panellid is bekend met de geur van 2-hexyn en benoemt deze ook als zodanig. Al met al kan de helft van de geurbenamingen met een mate van alarmering worden geassocieerd.

Voor 1 op 1000 verdund gas kunnen 2 panelleden de geur niet meer waarnemen. Voor een eventuele introductie van dit odorant zou dit bij een groter panel onderzocht moeten worden of dit op een toevalligheid duidt of dat dit een systematische trend is.

De geurbenamingen veranderen bij 1 op 1000 verdund gas, maar bij 3 van de 8 panelleden worden nog steeds benamingen als scherp, alarmerend THT en penetrant genoemd, die allen met een alarmerende werking kunnen worden geassocieerd. Wel wordt geursterkte logischerwijs als zwakker beoordeeld voor 1 op 1000 verdund gas, maar de sterkte is ongeveer gelijk voor 2-hexyn in aardgas als in waterstof. Wat opvalt is dat drie panelleden menen dat 2-hexyn in waterstof (1 op 1000 verdund) iets sterker ruikt, terwijl de gemiddelde geursterktebeoordeling juist duidt op een fractioneel lagere geursterkte.

Bij 1 op 1000 verdund gas wordt twee maal gememoreerd dat 2-hexyn in waterstof een zwakkere geur heeft dan 2-hexyn in aardgas, terwijl de gemiddelde aanduiding van de geursterkte juist op een fractioneel sterkere geur duidt.

Conclusie geurproeven 2-hexyn:

De helft van de panelleden associeert de geur met een zekere mate van alarmering. Dit geldt voor zowel aardgas als waterstof. In dit opzicht scoort dit odorant niet slechter dan de odoranten THT en GASODOR® S-free die al in meerdere landen worden toegepast als odorant voor de aardgasdistributie. De resultaten van de geurproeven geven aanleiding tot enige twijfel of de geur ook bij een hogere verdunningsgraad goed kan worden waargenomen. Dit zou geverifieerd moeten worden met behulp van een groter panel.

2-hexyn in waterstof gedraagt zich qua geureigenschappen gelijk aan 2-hexyn in aardgas.

3. Ervaringen met de keuze van een odorant

In dit hoofdstuk worden ervaringen met de keuze van een odorant benoemd bij het overgaan naar een ander type odorant. Voor wat betreft de keuze van een odorant voor waterstof, is alleen de keuze bekend die voorlopig in het Verenigd Koninkrijk is genomen voor demonstratieprojecten in de gebouwde omgeving.

3.1 Odoranten in Europa

De associatie “Marcogaz” heeft een enquête gehouden onder haar leden over de praktijk van odorisatie in de diverse landen [5].

Wat betreft de keuze van de odorant is THT het meest gebruikte odorant in Europa. In Spanje, Frankrijk, Nederland, Zwitserland, Portugal, Griekenland, Noorwegen en Polen wordt vrijwel al het gas in de openbare gasvoorziening geodoriseerd met THT.

In Duitsland, Oostenrijk, België, Denemarken en Slowakije is THT het meest gebruikte odorant.

In Italië wordt 40% van het aardgas met THT geodoriseerd.

In Roemenië wordt het aardgas met ethylmercaptan geodoriseerd. Dit odorant wordt ook gebruikt om een geur te geven aan LPG. LPG is een mengsel van hoofdzakelijk propaan en butaan.

In het Verenigd Koninkrijk wordt een mengsel van tertiair butylmercaptan en dimethylsulfide gebruikt. In Tsjechië wordt hoofdzakelijk een mengsel van tertiair butylmercaptan en dimethylsulfide toegepast.

Bovengenoemde odoranten zijn allen zwavelhoudend. Het zwavelvrije odorant GASODOR® S-free wordt in Duitsland voor 21% van het gedistribueerde gas toegepast. In Oostenrijk, Zwitserland en Tsjechië wordt GASODOR® S-free voor een zeer gering deel van de gasvoorziening toegepast.

3.2 De perceptie van een odorant

Onderzoek van het voormalige GDF Suez onder 2.000 mensen geeft een goed beeld hoe een geur wordt ervaren door het publiek. In totaal zijn drie geuren aangeboden via een geurkaart, waarbij de geur na wrijven vrijkomt [6].

In het onderzoek wordt in eerste instantie geen context gegeven en weten de respondenten niet wat het doel van het onderzoek is. Eerst wordt gevraagd wat de eerste associatie is bij de geur.

Vervolgens is aan het panel gevraagd of de geur een gevoel van gevaar oproept en zo ja, hoe groot dit gevoel is op een schaal van 1 tot 10.

Daarna is gevraagd of men de geur aan één van de volgende zeven categorieën wil toekennen: gas, rotte eieren, verf, brandgeur, benzine teer en knoflook. Hierbij mochten meerdere categorieën worden genoemd.

De belangrijkste uitkomst was dat van de drie onderzochte odorantgeuren THT, tertiair butylmercaptan (TBM) en GASODOR® S-free, THT het meest direct met een gasgeur werd geïdentificeerd namelijk 43%. Voor TBM was dit 28% en voor GASODOR® S-free was dit 17%. In dit verband is het relevant dat in Frankrijk THT wordt gebruikt als odorant en dit kan een verklaring voor de onderlinge verschillen geven, maar desondanks wordt ook THT door de meerderheid van het panel niet direct met gas in verband gebracht.

De tweede onderzoeksvraag betreft de mate van gevaar dat de geur oproept. Hieruit komen twee trends naar voren:

- de mate van gevaar wordt als hoger ervaren wanneer de geur door een respondent als eerste associatie “gas” oproept en is voor alle typen odorant in dat geval hoog te noemen;
- THT wordt het meest met gevaar geassocieerd, hierna TBM en daarna GASODOR® S-free.

Een eerste associatie met gas is dus essentieel om een hoge mate van alarmering gevolgd door actie te bewerkstelligen

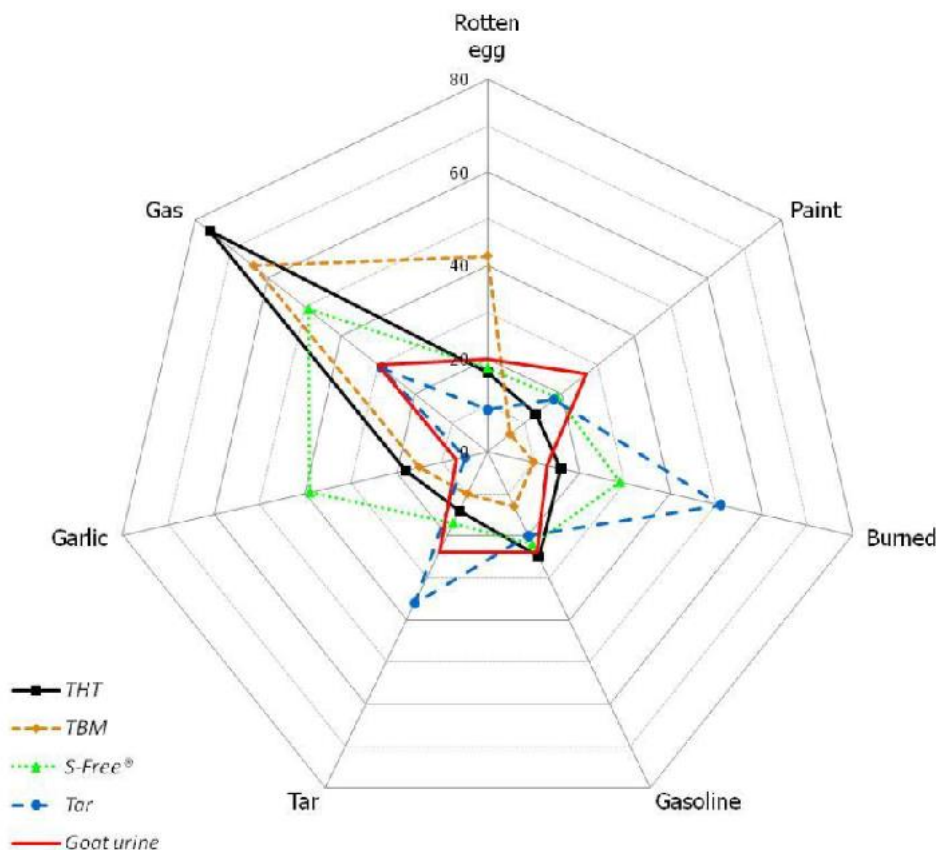
De resultaten zijn samengevat in tabel 5.

Tabel 5: waardering van een odorant op de associatie gevaar (1 tot 10)

geur	gemiddeld	Bij 1 ^e associatie met gas	anderen
THT	7,3	8,7	5,9
TBM	6,4	8,5	5,2
GASODOR® S-free	5,3	7,9	4,6

De “geleide associatie”, dit wil zeggen dat de panelleden de geur mogen identificeren in zeven categorieën, geeft een wat hogere respons op de associatie “gas” dan bij de vrije associatie. De resultaten zijn weergegeven in het spindigram (figuur 2).

De conclusies die hieruit gehaald kunnen worden is dat THT het eerst met gas wordt geassocieerd bij de geleide associatie. Voor TBM is dit minder en TBM wordt ook in hoge mate van rotte eieren geassocieerd. GASODOR® S-free wordt bij de geleide associatie het minst met gas geassocieerd van de drie odoranten en hierbij worden ook knoflook, brandgeur, verf en benzine vaak genoemd.



Figuur 2: respons op een geleide associatie van geuren (de aangeboden geuren “teer” en “geitenurine” worden hier niet verder besproken)

Wanneer vervolgens de vraag wordt gesteld of de geur met “zekerheid”, met “waarschijnlijkheid”, “waarschijnlijk niet” of “zeker niet” met gas wordt geassocieerd, is dezelfde trend zichtbaar. Opvallend is dat ook voor THT 16% van het panel zegt dat de geur zeker geen gas is. Dit kan komen doordat de panelleden zelf geen aardgasaansluiting hebben. Dit komt in Frankrijk namelijk vrij vaak voor. Het kan ook dat de panelleden nooit met de geur van aardgas in aanraking zijn geweest. In de publicatie van het onderzoek worden deze achtergrondgegevens niet vermeld. Verder valt op dat 45% van de panelleden de geur GASODOR® S-free ook na een geleide vraagstelling, niet met gas associeert.

Voor een overzicht van de resultaten van de geleide associatie van de gasgeur zie tabel 6.

Tabel 6: geleide associatie van de geur met gaslucht

mate van zekerheid	THT	TBM	GASODOR® S-free
zeker wel	55	55	21
waarschijnlijk wel	28	28	32
waarschijnlijk niet	5	10	15
zeker niet	11	15	30

3.3 Ervaringen met een verandering van odorant

In Duitsland is in enkele gasverzorgingsgebieden afgestapt van de odorant GASODOR® S-free. Hierover is niet gepubliceerd maar dit is wel gecommuniceerd binnen GERG, de Europese

onderzoekgroep op het gebied van gas. Als reden hiervoor werd genoemd dat de geur van GASODOR® S-free vaak wordt geassocieerd met verflucht.

GASODOR® S-free is destijds in Duitsland geïntroduceerd om de uitstoot van zwaveloxide te verminderen. Het onderzoek van GDF Suez (zie paragraaf 3.2) toont aan dat GASODOR® S-free door veel mensen met ander geuren wordt geassocieerd waaronder verflucht [6].

Dit geeft aan dat het de introductie van een nieuw type odorant dat niet gebaseerd is op zwavelhoudende verbindingen, een breed onderzoek naar de geurbeleving essentieel is.

3.4 Ervaringen met de keuze voor een odorant voor waterstof

In Engeland is gekozen voor het type odorant dat men al kent namelijk de odorant NB (mengsel van tertiair butylmercaptaan en dimethylsulfide). Eén van de redenen is dat er zekerheid is over een goede respons (een signalering, gevolgd door een actie) van het publiek op een gaslek. Bij gebruik van een ander odorant is het de vraag hoe deze respons zal zijn [7].

In het Hy4Heat rapport “Hydrogen odorant” wordt de odorant NB aanbevolen met de motivering dat het effectief is en niet schadelijk voor gasleidingen en verbrandingstoestellen [8]. Daarnaast is het de goedkoopste optie voor odorisatie. Indien brandstofcellen massaal worden toegepast, moet de keuze van de odorant opnieuw overwogen worden omdat NB zwavel bevat, hoewel reiniging voor de brandstofcel dan ook een optie is. Een uitvoeriger beschrijving van de keuze is te vinden in het HyDelta rapport 2.4 “Het risico van het niet odoriseren van waterstof” [9]

4. De keuze van een odorant voor waterstof

De keuze van een odorant voor waterstof kan op meerdere gronden worden genomen:

- intrinsieke eisen voor een odorant zoals: stabiliteit, geurvastheid bij verdunning, toxiciteit;
- bekendheid met de geur;
- associatie met gevaar;
- milieuaspecten (emissies);
- schadelijkheid voor verbrandingstoepassingen;
- schadelijkheid voor brandstofcellen;
- kosten.

In het HyDelta onderzoek is onderzoek gedaan naar een aantal van deze aspecten. In het onderzoek zijn niet alle vragen beantwoord.

Zo is in rapport 2.3 aanbevolen om voor de odorant 2-hexyn het effect van temperatuurverhoging door gasexpansie te testen. Ook is voor 2-hexyn niet duidelijk of dit op een acceptabel prijsniveau verkrijgbaar zal zijn. Voor het bestellen van kleine hoeveelheden is 2-hexyn erg duur (ca € 6 á 7 € per gram). Mogelijk dat opschaling naar een grote productie-eenheid tot lagere prijzen kan leiden [10].

De onderzoeken van GDF Suez alsmede de ervaringen in Duitsland en ook de kleine panelproef die in dit rapport is beschreven, geven twijfel over de geschiktheid van GASODOR® S-free als odorant op basis van de associatie met andere geuren.

Op dit moment is er onvoldoende informatie om een advies te geven over een odorant. Wanneer er geen brandstofceltoepassingen worden gebruikt is voorlopig THT als odorant aan te bevelen. Voor de eerste waterstofprojecten in de openbare gasvoorziening zijn nog geen brandstofcellen voorzien. Wanneer brandstofcellen worden toegepast zal of een reinigingseenheid voor de brandstofcel moeten worden geplaatst, dan wel een zwavelvrij odorant moeten worden gebruikt waarvan aangetoond is dat dit geen nadelige invloed heeft op de polymere brandstofcel.

Ook zijn er nog vragen, over de volgende aspecten:

- hoe beïnvloeden restanten THT in het net de werking van het nieuwe odorant?
- hoe is het gedraagt de odorant bij vrijkomen in de bodem na een gaslek?
- hoe wordt de geur ervaren door het publiek?

In onderstaande tabel 7 is de huidige kennis van odoranten omgezet in een semi-kwantitatieve beoordeling:

Tabel 7: semi-kwantitatieve beoordeling van drie odoranten

Eigenschap	THT	GASODOR® S-free	2-hexyn
stabiliteit in waterstof	++	++	+
geursterkte in waterstof	++	++	++
Alarmerend	+	-	+
bekendheid met de geur	+	-	0
milieu-aspecten	--	+	+
verbrandingstoepassingen	++	++	++
polymere brandstofcellen	--	-	?
Kosten	+	+	--

5. Conclusies

Uit het onderzoek naar de geur van drie geselecteerde odoranten THT, GASODOR® S-free en 2-hexyn, blijkt dat de ruikbaarheid van alle drie de odoranten in waterstof, vergelijkbaar is met de ruikbaarheid in aardgas. Dit geldt zowel voor de waarneembaarheid van de geur, de ervaren geursterkte en het waargenomen geurkenmerk.

Er is twijfel over de alarmerende functie van GASODOR® S-free. Deze twijfel geldt zowel voor het gebruik van dit odorant in aardgas als in waterstof. Dit type odorant wordt in de panelproef relatief vaak geassocieerd met andere geuren die niet direct aanleiding geven tot een actie in geval van een gaslek. Deze twijfel wordt bevestigd door een eerder uitgevoerde grootschalige geurproef van GDF Suez onder 2000 panelleden.

Het is op basis van de bevindingen uit het HyDelta programma Werkpakket 2, nog niet mogelijk om een keuze te maken voor een odorant voor de lange termijn.

Elk odorant dat in dit onderzoek is geëvalueerd, kent voor- en nadelen en er is nu nog geen ideale kandidaat beschikbaar. Een belangrijke afweging zal zijn of het publiek de geur herkent en associeert met gas en dat de geurwaarneming tot een actie zal leiden, zoals bijvoorbeeld het sluiten van de gastoevoer.

Voor THT, de odorant dat al bekend is bij het publiek, is de alarmerende werking bewezen en wanneer brandstofcellen niet of nog maar zeer sporadisch worden ingezet in de openbare gasvoorziening, lijkt dit de een logische keuze voor de eerste waterstofprojecten.

Referenties

- [1] Norm NEN-EN-ISO13734
- [2] Erik Polman, Harm Vlap, D2.1 Choice for a sulphur free odourant, Hydelta programma, August 2021
- [3] DVGW G 280 Arbeitsblatt 12/2018
- [4] Ministeriële Regeling Gaskwaliteit (MR), geldend van 01-01-2019 t/m heden
- [5] Marcogaz report GI-OD-09-04 12/03/2020 (publicly available)
- [6] F. Cagnon A. Louvat V. Vasseur, The gas smell; a study on the public perception of gas odourants, IGRC conference 2011
- [7] Sophie Brown, Gabor Posta (ARUP), Paul McLaughlin (Kiwa Gastec), Hy4Heat Safety Assessment Conclusions Report incorporating Quantitative Risk Assessment, ARP-WP7-GEN-REP-0005, mei 2021
- [8] WP2, Hy4Heat, Hydrogen odourant, final report
- [9] Erik Polman, D2.4 Risks of not odorizing hydrogen, HyDelta programme, April 2022
- [10] Erik Polman, Harm Vlap, D2.3 Stability of odourants in hydrogen, Hydelta programme, April 2022