

Odorisatie van *waterstof*

Status en uitdagingen

creating
trust
*driving
progress*

kiwa



Odorisatie van *waterstof*

Status en uitdagingen

Net als aardgas is ook waterstof van nature geurloos. Dat kan tot gevaarlijke situaties leiden, bijvoorbeeld bij een lekkage. Daarom wordt waterstof - net als aardgas - voorzien van een geurtje, een zogenaamde odorant. In deze whitepaper gaan we dieper in op het odoriseren van waterstof. Wat is precies een odorant? Welke soorten zijn er? En hoe weten we of een bepaalde odorant voldoet?

Een odorant is een verbinding die wordt toegevoegd aan een gas om het ruikbaar te maken. Hierdoor kan een lekkage snel worden waargenomen en kan er actie worden genomen. Ook het in Nederland gedistribueerde aardgas wordt van een odorant voorzien. Dit gas is voornamelijk bestemd voor huishoudelijke en kleinzakelijke gebruikers.

Explosiegrens

Odorisatie speelt een belangrijke rol in de veiligheid van aardgas en is er op gericht dat de geur van gas al ver beneden de onderste explosiegrens kan worden waargenomen. De onderste explosiegrens is de laagste concentratie van een gas (uitgedrukt in een volumepercentage) waarbij het damp-luchtmengsel zou kunnen exploderen door ontsteking. Zo'n odorant moet een penetrante, onaangename en herkenbare geur hebben, zodat de alarmerende werking is gegarandeerd. De onderste explosiegrens van Gronings aardgas bedraagt 4,7 volume%. Van waterstof bedraagt deze 4,1 volume%. Ook hierin verschillen waterstof en aardgas dus niet veel van elkaar.

Odorisatie is verplicht

Het toevoegen van een odorant is verplicht in het Nederlandse gasdistributienet volgens de Ministeriële Regeling Gaskwaliteit. Het gasdistributienet is het net dat beheerd wordt door één van de regionale netbeheerders Liander, Enexis, Stedin, Cogas, Westland of RENDO. De druk in het distributienet varieert tussen 30 mbar en 8 bar. Alle huishoudens in Nederland en een aantal kleinzakelijke gebruikers zijn aangesloten op het gasdistributienet en ontvangen dus gas met een geurtje.

Geodoriseerd of ongeodoriseerd?

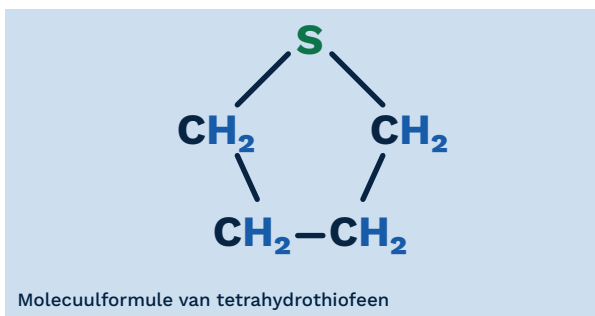
Het gas in het Nederlandse hoofdgastransportnet (40 bar of 67 bar) dat wordt beheerd door de landelijke netbeheerder Gasunie Transport Services, wordt voorzien van een odorant vóórdat het wordt overdragen aan de regionale netbeheerders. Dat gebeurt in de meet- en regelstations. Grootverbruikers, vaak in de industrie, die zijn aangesloten op het landelijke gastransportnet kunnen aangeven of zij al dan niet geodoriseerd gas willen ontvangen, maar het is in de praktijk niet altijd mogelijk om te kiezen. Als een aansluitpunt op het ongeodoriseerde gasnet wordt aangeboden, moet de afnemer van het gas zelf veiligheidsmaatregelen nemen, bijvoorbeeld door gebruik te maken van gasdetectie of door zelf een odoranteenheid te plaatsen.

Rotte eieren

Niet geodoriseerd aardgas kan een geur hebben. Weliswaar is methaan (het hoofdbestanddeel van aardgas) reukloos, maar er kunnen wel andere verbindingen in aardgas zitten met een geurtje. Zo hebben hogere koolwaterstoffen in aardgas een lichte geur die niet altijd als onprettig wordt ervaren. Ook kunnen er kleine hoeveelheden zwavelverbindingen, zoals diwaterstofsulfide (H₂S) in aardgas zitten. H₂S heeft een onprettige geur die veel mensen doet denken aan de stank van 'rotte eieren'. Deze en andere zwavelverbindingen mogen in aardgas zitten, als de hoeveelheid onder een bepaalde grens blijft.

Tetrahydrothiofeen

Niet elke soort aardgas is even goed ruikbaar. Bovendien is de geur niet altijd hetzelfde en wordt deze ook niet altijd als afstotend en alarmerend ervaren. Daarom wordt er een vaste hoeveelheid odorant aan aardgas toegevoegd, zodat aardgas altijd hetzelfde ruikt. In Nederland gebruiken we hiervoor de odorant tetrahydrothiofeen, afgekort als THT. Dit is een zwavelhoudende organische verbinding met de molecuulformule C_4H_8S (zie onderstaande afbeelding). Deze odorant wordt ook toegepast in landen als Spanje, Frankrijk, Zwitserland, Portugal, Griekenland, Noorwegen en Polen.



Andere odoranten

Er zijn ook andere odoranten in gebruik, hoofdzakelijk zwavelhoudende verbindingen en vaak ook mengsels van meerdere zwavelhoudende verbindingen. In Engeland wordt bijvoorbeeld een mengsel van tertiair butylmercaptaan en dimethylsulfide gebruikt. Waarom een gastransporteur of -distributeur kiest voor een bepaalde odorant is vaak niet te achterhalen. Als een odorant voldoet, wordt hier in de regel niet van afgeweken. De gebruikers zijn immers gewend aan de geur en verandering van odorant kan er toe leiden dat de geur niet wordt herkend in geval van lekkages of andere calamiteiten.

Milieubelasting

Bij verbranding van aardgas wordt THT volledig omgezet naar koolstofdioxide, water en zwaveldioxide. Zwaveldioxide kan zure regen veroorzaken. Nu is de hoeveelheid zwavel ten gevolge van de toevoeging van odorant gering. Door maatregelen zoals de introductie van zwavelvrije diesel en maatregelen bij de industrie, is de uitstoot van zwaveldioxide sinds 1990 met een factor 10 omlaag gegaan. Nederland zit nu ruim onder de Europese richtlijnen voor deze uitsluit. Kijken we naar de invloed van odorant in aardgas dat door Nederlandse huishoudens wordt gebruikt, dan is de bijdrage van aardgasodorant aan de zwaveldioxideuitstoot iets meer dan 1,1%.

Zwavelvrije odorant

Ondanks de beperkte invloed van aardgasodorant op de totale zwaveldioxideuitstoot, ontstond in de jaren negentig van de vorige eeuw toch behoefte aan een zwavelvrije odorant. In die tijd was zure regen een nijpend probleem en hoewel bekend was dat het effect van zwavelvrije odorant hierop beperkt is, was de gedachte dat alle beetjes helpen. Zwavelvrije odorant is echter ook om een andere reden aantrekkelijk. Zwavelhoudende verbindingen zijn in het algemeen slecht voor katalytische processen. Nu is aardgas voor industriële gebruikers in de regel niet geodoriseerd, maar mocht dit het geval zijn, dan moet het gas worden gereinigd en ontdaan van verontreinigingen, waaronder odorant, die het proces negatief beïnvloeden. Ook brandstofcellen zijn gevoelig voor zwavelverontreinigingen. Dit verschilt per type brandstofcel, maar alle brandstofcellen zijn in meer of mindere mate gevoelig voor zwavelverontreinigingen. Het gas moet vooraf ontdaan worden van verontreinigingen, voordat het de brandstofcel ingaat.



Openbare gasvoorziening

Odoranten worden toegepast voor aardgas dat wordt gebruikt in de openbare gasvoorziening om het risico te verminderen dat een gaslek een explosief mengsel vormt en dat na ontsteking een explosie zou kunnen ontstaan die schade toebrengt. Om dezelfde reden worden ook vloeibare gassen als LPG en campinggas geodoriseerd. Dit gebeurt in het geval van LPG meestal met de zwavelhoudende verbinding ethylmercaptaan. Andere odoranten, zoals THT, voldoen ook als odorant voor LPG, maar ethylmercaptaan wordt het meest toegepast en ook voor LPG geldt dat overgaan op een ander odorant niet gebruikelijk is.

Waterstofdistributie

Op dit moment (2022) vindt er nog geen grootschalige distributie van waterstof plaats. Er zijn nu private waterstoftransportnetten van enkele honderden kilometers van waterstofproducenten in het Botlekgebied en in het zuidwesten van Nederland en Gasunie beheert een twaalf kilometer lange waterstoftransportleiding in Zeeland. Het waterstof in deze transportnetten wordt niet geodoriseerd.

Op 29 juni 2022 is de Tweede Kamer geïnformeerd over de ontwikkeling van het landelijke waterstoftransportnetwerk. In 2025 moeten de eerste waterstofclusters aan de Noordzee en in het Noorden (Eemshaven) met een transportnetwerk verbonden zijn. Via twee volgende fasen zal er in 2030 een landelijk waterstoftransportnetwerk zijn voor de industrie, waarbij ook import en export kan plaatsvinden.

Proefprojecten

Het landelijk waterstoftransportnetwerk zal ongeodoriseerd gas transporteren. Of en wanneer de huidige aardgasdistributienetwerken of een deel daarvan op waterstof zullen worden aangesloten, is nu nog niet bekend. Wel worden er nu kleinschalige proefprojecten opgestart. Daar is nog geen wettelijk kader voor, maar deze proefprojecten worden gedoogd door de Autoriteit Consument en Markt (ACM) omdat het belangrijk is dat ervaring wordt opgedaan met de distributie en de toepassing van waterstof. Wel zullen er eisen worden gesteld aan de veiligheid van deze proefprojecten. Gezien de resultaten van onderzoeken in het onderzoeksprogramma HyDelta (waarin ook Kiwa participeert), is het zeer waarschijnlijk dat waterstof in de gebouwde omgeving wordt geodoriseerd om aan het gewenste veiligheidsniveau te voldoen.

In de aardgasdistributie draagt odorisatie bij aan een hoog veiligheidsniveau en voor waterstofdistributie zal dit niet anders zijn.

Eigenschappen waterstofodorant

Een odorant voor waterstof zou aan de dezelfde eigenschappen moeten voldoen als een odorant voor aardgas. De internationale standaardiseringsorganisatie ISO heeft de richtlijn NEN-EN-ISO13734 opgesteld ('Aardgas - Organische zwavelverbindingen gebruikt als geurstoffen - Eisen en beproevingsmethoden').

Deze richtlijn bevat onder meer eigenschappen waaraan een aardgasodorant moet voldoen:

1. Het moet goed ruikbaar zijn bij een lage concentratie;
2. De geur moet onaangenaam zijn en niet verward kunnen worden 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.

Zwavelverontreinigingen

Bij het testen van een nieuw odorant zou hier op gelet moeten worden, waarbij de geurbeleving het belangrijkste is. Een groot deel van de mensen zal de geur moeten kunnen waarnemen, deze als onprettig ervaren en de geur ook kunnen herkennen. Verder is het belangrijk dat de odorant geen schadelijke effecten heeft voor mens en milieu. Omdat veel katalytische processen, en ook brandstofcellen, niet erg tolerant zijn voor zwavelverontreinigingen, is het gunstig als een waterstofodorant geen zwavel bevat.

Nu is het mogelijk om verontreinigingen, en ook de odorant, te verwijderen voordat het wordt omgezet in een katalytisch proces of voordat het de brandstofcel ingaat. Het zou echter een pre zijn wanneer het waterstofodorant geen zwavel bevat.

Voorlopig THT

Uit de eerste experimenten blijkt dat er weinig verschil is tussen de geur van een odorant in waterstof en de geur van hetzelfde odorant in aardgas. Wel kunnen sporencomponenten zoals hogere koolwaterstoffen, aromatische verbindingen en zwavelverbindingen de geur licht beïnvloeden. Als er nu (2022) een waterstofnet in gebruik zou worden genomen, is het logisch dat THT wordt gebruikt omdat de gebruikers al gewend zijn aan deze geur en deze geur associëren met gevaar en met een gaslekkege.

Experimenten

Voor de langere termijn zou het goed zijn dat een zwavelvrije odorant wordt ontwikkeld die bovendien niet nadelig is voor het functioneren van verbrandingstoestellen, gasmotoren, brandstofcellen en industriële processen die waterstof als grondstof verbruiken. Uit experimenten blijkt dat de enige zwavelvrije odorant die nu voor aardgas wordt gebruikt, toch een nadelige invloed heeft op de werking van polymere brandstofcellen (PEM FC). Ook zijn er twijfels of deze odorant wel voldoende herkend wordt als gaslucht en niet als een andere geur. Er is dus nog het nodige werk te verrichten voor er een odorant op de markt is die aan alle wensen voldoet.

Verantwoorde keuze

In het verleden was er een grote rol voor de netbeheerder bij het bepalen van de odorant voor aardgas. Het ligt voor de hand dat het Staatstoezicht op de Mijnen (SodM), verantwoordelijk voor de veiligheid van het netwerk, de gasmeter en het gas, ook hier over meebeslist. Ook de gezondheidsaspecten van zo'n nieuwe odorant zullen naar alle waarschijnlijkheid worden getoetst door een onafhankelijke instantie. Daarnaast zal voor een verantwoorde keuze het nodige aan testwerk moeten worden gedaan, waarbij onderstaande vragen positief zullen moeten worden beantwoord:

- Is de geursterkte voldoende?
- Wordt de geur als afstotend en kenmerkend ervaren?
- Is de odorant stabiel?
- Worden de kunststof leidingen en overige netwerkkonderdelen niet aangetast?
- Is de odorant niet schadelijk voor verbrandingstoestellen en brandstofcellen?
- Hoe gedraagt de odorant zich in de bodem bij een ondergronds gaslek?



Testen

Kiwa Technology, gespecialiseerd in onderzoek naar de toepassing van waterstof in onder meer de gebouwde omgeving en in de automotivesector, beschikt over een analytisch chemisch laboratorium en een kunststoffen-laboratorium waar testfaciliteiten voorhanden zijn. Kiwa Technology kan gasmengsels bereiden en analyseren en beschikt tevens over een geuropstelling waarbij een panel de geursterkte en het geurkarakter kan beoordelen. In het analytisch laboratorium kan ook de stabiliteit van verbindingen worden getest. Ook heeft Kiwa Technology ervaring met het ontwerpen en bouwen van testopstellingen om de eigenschappen van gassen en odoranten in de bodem te bepalen en beschikt het zelfs over een eigen waterstofnet en een unieke waterstofdemo- en -opleidingslocatie. Ook materiaaleigenschappen als permeatie, verweking, absorptie en mechanische sterkte kunnen bij Kiwa Technology worden getest.

Meer weten?

Neem contact op via telefoon (+31 (0)88 998 35 21) of e-mail (technology@kiwa.nl). Of ga naar www.kiwa.nl/odorantanalyse.

Bronnen

Voor deze whitepaper is gebruik gemaakt van de volgende bronnen:

- Ministeriële Regeling Gaskwaliteit
- Hydelta Werkpakket 2, uitgevoerd door Kiwa Technology en DNV:
 - Choice for a sulphur free odorant
 - Influence of sulphur containing odorant on end use appliances
 - Stability of odorants in hydrogen
 - The risk of non odourizing hydrogen
 - Advice on odorant choice
- NEN-EN-ISO 13734:2000 en: Aardgas - Organische zwavelverbindingen gebruikt als geurstoffen - Eisen en beproevingsmethoden
- Kiwa Technology en DNV, Kwaliteitseisen voor waterstof t.b.v. het transportnet, mei 2022, i.o.v. Ministerie van EZK
- Marcogaz publicatie GI-OD-09-04 , maart 2020: Natural Gas Odorisation practices in Europe
- CBS data energieverbruik 2019
- N.V. Nederlandse Gasunie, Physical properties of natural gases
- Emissies naar lucht op Nederlands grondgebied; totalen. (CBS)

© 2022 Kiwa N.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

kiwa

Kiwa Technology

Wilmersdorf 50

Postbus 137

7300 AC Apeldoorn

Telefoon +31 (0)88 998 35 21

E-mail technology@kiwa.nl

www.kiwatechnology.nl