

Ruikbaarheid van een aantal odoranten in aardgas- /waterstofmengsels

Gasunie Transport Services B.V. en Netbeheer Nederland

Report No.: OGNL.1477256, revisie 1

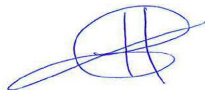
Date: 16-04-2020



Report title:	Ruikbaarheid van een aantal odoranten in aardgas-/waterstofmengsels	DNV GL Energieweg 17 9743 AN Groningen
Customer:	Gasunie Transport Services B.V. en Netbeheer Nederland	Tel: +31 6 1518 9359 KvK 09006404
Customer contact:	R.W. Wieleman	
Date of issue:	16-04-2020	
Project No.:	10141164	
Organisation unit:	Flow & Gas Labs	
Report No.:	OAGNL.177256, revisie 1	
Applicable contract(s) governing the provision of this Report:		

Objective:

Prepared by:



Henk Top (DNV GL)
Senior Specialist Gas Testing & Analysis

Verified by:



Bert Bierling (DNV GL)
Senior Specialist Gas Testing & Analysis

Approved by:



René Bahlmann (DNV GL)
Head of Section Flow & Gas Labs



Christian Teunissen (SGS Nederland)
Senior Consultant

Copyright © DNV GL 2020. All rights reserved. Unless otherwise agreed in writing: (i) This publication or parts thereof may not be copied, reproduced or transmitted in any form, or by any means, whether digitally or otherwise; (ii) The content of this publication shall be kept confidential by the customer; (iii) No third party may rely on its contents; and (iv) DNV GL undertakes no duty of care toward any third party. Reference to part of this publication which may lead to misinterpretation is prohibited. DNV GL and the Horizon Graphic are trademarks of DNV GL AS.

DNV GL Distribution:

- OPEN. Unrestricted distribution, internal and external.
- INTERNAL use only. Internal DNV GL document.
- CONFIDENTIAL. Distribution within DNV GL according to applicable contract.*
- SECRET. Authorized access only.

*Specify distribution:

Keywords:

Rev. No.	Date	Reason for Issue	Prepared by	Verified by	Approved by
1	04-03-2020	Final	H. Top/C. Teunissen	B. Bierling	R. Bahlmann
2	16-04-2020	Commentaar Netbeheer NL verwerkt	H. Top/C. Teunissen	B. Bierling	R. Bahlmann



Inhoudsopgave

1	SAMENVATTING	1
2	INLEIDING.....	2
3	AANMAAK MENGSELS.....	3
4	GEURPANEL	6
4.1	Geurconcentraties	6
4.2	Hedonische waarde	7
4.3	Vragenlijst	9
5	DISCUSSIE EN CONCLUSIES.....	18
	LITERATUUR	19
	BIJLAGE 1 PSEUDO G-GAS.....	20
	BIJLAGE 2 HEDONISCHE WAARDE	21
	BIJLAGE 3 OVERZICHT VOLGORDE REUKPROEVEN	22
	ABOUT DNV GL.....	23

1 SAMENVATTING

Binnen Europa kan een trend worden waargenomen om in de toekomst fossiele gassen te vervangen door waterstof. Voordat het duidelijk is of dit doel haalbaar is, is onderzoek nodig. Eén van deze onderwerpen is de vraag of het mogelijk is om zuiver waterstof, of mengsels daarvan met aardgas, te odoriseren zodat het voldoende ruikbaar is en/of de hoeveelheid waterstof de ruikbaarheid beïnvloedt. Doelstelling van het uitgevoerde onderzoek is om met enkele eenvoudige experimenten vast te stellen hoe de ruikbaarheid van waterstof en mengsels van waterstof en aardgas, die zijn geodoriseerd met verschillende gangbare odoranten in Europa, door een geurpanel worden beoordeeld.

Gasunie Transport Services (GTS) en Netbeheer Nederland hebben DNV GL en SGS Nederland gevraagd om een aantal gasmengsels met odoranten te bereiden en te analyseren voor het onderzoek naar de ruikbaarheid van waterstof en mengsels van waterstof met aardgas. Hierbij zijn in totaal 12 verschillende mengsels aangemaakt met de odoranten THT, Spotleak® 1001 en Gasodor® S-Free. Deze mengsels zijn op 28 en 29 oktober 2019 anoniem aangeboden aan het geurlaboratorium van Bureau Blauw B.V. in Wageningen. Het geurpanel bestond uit 6-7 leden.

Er kan voor 11 monsters worden geconcludeerd dat de geuren reeds bij waarneming of daar net boven als licht hinderlijk kan worden geclassificeerd. Daarnaast is van alle monsters een standaardverdunding (= 156 keer) aan het panel aangeboden, en daaruit bleek dat de aangeboden geurconcentraties van de monsters als "zeer" tot "uiterst onaangenaam" werden beoordeeld. Van de 12 monsters werden er 7 monsters herkend, waarvan 5 direct geassocieerd werd met (aard-)gas.

THT wordt door de meeste panelleden goed herkend als (aard)gas in alle verhoudingen tussen aardgas en waterstof. Voor Spotleak 1001 en Gasodor S-Free is de geur minder bekend en worden minder vaak met aardgas geassocieerd. Hierbij was een veel voorkomende herkenning/omschrijving respectievelijk chemisch en (verbrand-) rubber/plastic. De geurdrempels voor Spotleak 1001 en Gasodor S-Free liggen lager dan die voor THT (daardoor is minder nodig om voldoende ruikbaarheid te bewerkstelligen).

Voor alle drie odoranten is een lichte trend waarneembaar dat de geurconcentratie toeneemt met een toename van de waterstofconcentratie in de aangeboden mengsels. Mogelijk dat de afname van de concentratie aardgas de odorant minder maskeert waardoor de geurwaarneming toeneemt.

Overall kan worden geconcludeerd dat mengsels van aardgas en waterstof en zuiver waterstof voldoende geodoriseerd kunnen worden met enkele in de praktijk toegepaste odoranten. Toevoeging van THT resulteert in de beste herkenning en associatie met (aard)gas, hetgeen te verwachten valt met een Nederlands geurpanel omdat in Nederland enkel THT als odorant in aardgas wordt toegepast.

2 INLEIDING

Binnen Europa kan een trend worden waargenomen om in de toekomst fossiele gassen te vervangen door waterstof. Voordat het duidelijk is of dit doel haalbaar is, is onderzoek nodig. Eén van deze onderwerpen is de vraag of het mogelijk is om zuiver waterstof, of mengsels daarvan met aardgas, te odoriseren zodat het voldoende ruikbaar is en/of de hoeveelheid waterstof de ruikbaarheid beïnvloedt. Om effectief te zijn moet de odorisatie daarvan een reuk geven die goed waarneembaar is door een persoon met een normaal reukvermogen en die bovendien alarmerend (onaangenaam) is. De odorant moet zodanig gekozen zijn dat verwarring met andere stoffen vrijwel wordt uitgesloten. De Nederlandse norm NEN 7244-1 geeft de volgende eis voor odorisatie: voor het in Nederland gedistribueerde aardgas is de onderste explosiegrens circa 5 vol% aardgas in lucht. Een gasconcentratie van 1 vol% aardgas in lucht (=20% LEL) behoort derhalve goed reikbaar te zijn. Ditzelfde geldt voor waterstof en mengsels van aardgas en waterstof.

Doelstelling van het voorgestelde onderzoek is om met enkele eenvoudige experimenten vast te stellen hoe de ruikbaarheid van waterstof en mengsels van waterstof en aardgas, die zijn geodoriseerd met verschillende gangbare odoranten in Europa, door een geurpanel worden beoordeeld.

Gasunie Transport Services (GTS) en Netbeheer Nederland hebben DNV GL en SGS Nederland gevraagd om een aantal gasmengsels met odoranten te bereiden en te analyseren voor het onderzoek naar de ruikbaarheid van waterstof en mengsels van waterstof met aardgas. Deze mengsels zijn anoniem aangeboden aan het geurlaboratorium van Bureau Blauw B.V. in Wageningen. Zij zijn door de Raad voor Accreditatie geaccrediteerd (registratienummer L400) voor het uitvoeren van olfactometrische analyses volgens de Europees/Nederlandse norm NEN-EN 13725 en het uitvoeren van hedonische analyses conform de voorschriften in de norm NVN 2818 (2005).

Dit rapport geeft een overzicht van de aanpak en geurbeleving van geodoriseerd waterstof en mengsels van aardgas/waterstof met THT, Spotleak 1001 en Gasodor S-Free door een onafhankelijk geurpanel.

3 AANMAAK MENGSELS

Het onderzoek is uitgevoerd met drie verschillende odoranten, te weten: TetraHydroThiopheen (THT, afkomstig uit een voorraadtank van M&R Haren en tevens standaard odorant in Nederland), Spotleak® 1001 en Gasodor® S-Free. Spotleak® 1001, afkomstig van Arkema (Frankrijk), bestaat uit een mengsel van 80% Tert-ButylMercaptaan (TBM) en 20 % DiMethylSulfide (DMS). Dit in overeenstemming met hetgeen in het Verenigd Koninkrijk en Ierland wordt toegepast voor de odoratie van aardgas. Gasodor® S-Free, afkomstig van Symrise (Duitsland), bestaat uit een mengsel van acrylaten (37.5 % methylacrylaat en 60 % ethylacrylaat) en methylethyl pyrazine (2.5 %). Deze laatste odorant bevat geen zwavel en zou in potentie een goede kandidaat kunnen zijn voor het odoriseren van zuiver waterstof met inachtneming van eindgebruikers (denk hierbij aan brandstofcellen die vergiftigen bij aanwezigheid van sporen zwavel). Gasodor® S-Free wordt bij een aantal Stadtwerke in Duitsland toegepast.

Ten behoeve van ieder odorant zijn vier verschillende mengsels bereid:

1. 100 % aardgas + odorant;
2. 85 % aardgas + 15 % waterstof + odorant;
3. 15 % aardgas + 85 % waterstof + odorant;
4. 100 % waterstof + odorant.

In totaal zijn 12 mengsels bereid in 5 liter aluminium cilinders waarvan de interne coating geschikt is voor zwavelhoudende componenten. De maximale vuldruk is 80 bar waardoor circa 400 liter monstergas beschikbaar is voor het geurlaboratorium.

De betreffende odorant is voor zover mogelijk conform de nominale concentratie in aardgas toegevoegd aan de mengsels, respectievelijk 18 mg/m³(n) THT, 6 mg/m³(n) Spotleak® 1001 en 10 mg/m³(n) Gasodor® S-Free.

Als basis voor aardgas is pseudo G-gas toegepast afkomstig van compressorstation Beverwijk (de gassamenstelling staat vermeld in bijlage 1). Pseudo G-gas is momenteel de meest gedistribueerde gaskwaliteit in Nederland. Op compressorstation Beverwijk zijn twee 50 liter cilinders gevuld met een booster tot een vuldruk van 180 bar. Dit pseudo G-gas bevat een geringe hoeveelheid waterstofsulfide (H₂S), met een concentratie van 0.8 mg/m³(n) (als S).

De 12 mengsels zijn gravimetrisch bereid in het laboratorium van DNV GL in Groningen. Hierbij is de vloeibare odorant afgewogen met een precisie injectiespuit (injectievolume 0 – 10 µl) en ingespoten in een geëvacueerde cilinder. Vervolgens is aardgas en/of waterstof toegevoegd tot een vuldruk van 80 bar en ingewogen met een balans. Ter validatie is het odorant gehalte van iedere cilinder geanalyseerd. Om dit te kunnen uitvoeren voor Gasodor® S-Free is geprobeerd om een analytische methode te ontwikkelen en kalibreren met een gaschromatograaf (GC) in combinatie met een massaspectrometer (MS).

Tabel 1a, 1b en 1c geeft een overzicht van de aangemaakte odorant mengsels. Deze mengsels zijn voor- en na de reukproeven gevalideerd met een analytische techniek op basis van gaschromatografie. Het bleek hierbij echter niet mogelijk om de concentratie Gasodor S-Free vast te stellen met een geschikte analysetechniek. De acrylaten bleken geen unieke fragmentatie massa te bezitten bij het toepassen van massa spectrometrie en coelueren met de aardgasmatrix. Derhalve wordt voor Gasodor S-Free de gravimetrisch vastgestelde concentratie toegepast. In zuiver waterstof (=geen coelutie met aardgasmatrix) bedraagt het Gasodor S-Free gehalte 9.3 mg/m³(n) (vastgesteld op basis van relatieve responsfactoren met een vlamionisatie detector (FID)).

De resultaten voor THT en Spotleak 1001 staan in tabel 2a en 2b. Hieruit mag worden geconcludeerd dat de mengsels nagenoeg stabiel zijn gebleven. Er is echter wel een significante afwijking met de gravimetrisch vastgestelde waarde van het odorantgehalte met de weging van de injectiespuit. Dit is zeer waarschijnlijk veroorzaakt door ad- en desorptieverschijnselen van de cilinderwand tijdens het injecteren van de vloeistoffen in de geëvacueerde cilinders.

Tabel 1a. Gravimetrische bereiding THT-mengsels.

Component	Eenheid	Cilinder			
		D566189	D248062	D566116	D566212
Aardgas	mol %	100	85.920	16.829	0
Waterstof	mol %	0	14.080	83.171	100
THT	mg/m ³ (n)	*	13.2	21.3	18.9

**geen resultaat i.v.m. onjuiste gegevens weegbriefje.*

Tabel 1b. Gravimetrische bereiding Spotleak 1001-mengsels.

Component	Eenheid	Cilinder			
		D566154	D247462	D247597	D566217
Aardgas	mol %	100	85.827	16.880	0
Waterstof	mol %	0	14.173	83.120	100
Spotleak 1001	mg/m ³ (n)	8.2	5.2	8.2	7.2

Tabel 1c. Gravimetrische bereiding Gasodor S-Free.

Component	Eenheid	Cilinder			
		D566122	D247606	D215952	D247561
Aardgas	mol %	100	86.134	19.256	0
Waterstof	mol %	0	13.866	80.744	100
Gasodor S-Free	mg/m ³ (n)	13.4	11.7	11.7	11.9

Tabel 2a. Validatie THT-mengsels.

THT	Eenheid	Cilinder			
		D566189	D248062	D566116	D566212
26-09-2019	mg/m ³ (n)	18.6	17.6	18.6	22.2
09-12-2019	mg/m ³ (n)	18.9	17.8	18.8	17.9

Tabel 2b. Validatie Spotleak 1001 mengsels.

Spotleak 1001	Eenheid	Cilinder			
		D566154	D247462	D247597	D566217
26-09-2019	mg/m ³ (n)	4.9	4.4	5.0	3.8
12-12-2019	mg/m ³ (n)	4.9	4.4	5.0	3.8

4 GEURPANEL

Het geurlaboratorium van Buro Blauw heeft op 28 en 29 oktober 2019 in opdracht van SGS Nederland B.V., geurtesten uitgevoerd aan de 12 mengsels afkomstig van DNV GL [lit 1].

De opzet van het onderzoek was om de geurconcentratie door inzet van 12 onafhankelijke panelleden per mengsel vast te laten stellen. Daarnaast een bepaling van de hedonische waarde tijdens de geuranalyse en eenmalig bij een vooraf gevraagde standaardverdunding/-concentratie (1:100). Deze verdunding is afgeleid uit het feit dat gaslekkages moeten kunnen worden waargenomen bij 1 vol% (aard)gas in lucht.

Bij de planning en de uitvoering van het onderzoek liep Buro Blauw al snel tegen een aantal problemen/uitdagingen aan. Van een 5-tal mengsels bleek de initiële geurconcentratie dusdanig hoog dat deze op dag van analyse voorverdund diende te worden omdat het meetbereik van de olfactometer onvoldoende bleek te zijn. Dit gebeurt met stikstof middels een zogenaamde stackdiluter, waarbij de mengsels met ongeveer een factor 34 zijn voorverdund. Deze handelingen vragen echter wel de nodige tijd. De beoogde eerste dagen van testen liepen hierdoor anders dan in eerste instantie gepland. Doordat verschoven moest worden in de planning bleek het lastig om tot een volledig panel van de gewenste 12 personen te komen (een geurpanel vereist minimaal vier panelleden).

Tijdens de eerste testen en ook na de analyses kwamen er (zorgelijke) vragen van de panelleden. Panelleden maakten zich zorgen om hun gezondheid. Omdat een hoge geurconcentratie met vooraf vastgestelde verdunding van ongeveer 100 keer (in de praktijk een verdunding van 156 keer) aangeboden moest worden vervuilde de ruimte waarin de testen uitgevoerd worden. Hier is naar gehandeld door extra verversingstijd aan te houden en door een enkele in plaats van een dubbele aanbiedingsreeks van geurconcentraties uit te voeren.

4.1 Geurconcentraties

Geur is een zintuiglijke waarneming. Geurconcentraties worden dan ook sensorisch vastgesteld met een panel van proefpersonen. Aan een geselecteerd panel worden geurvrije lucht en met schone (geurvrije) lucht verdunde geurmonsters aangeboden. Vastgesteld wordt bij welk verdunningsgetal (het verdund volume gedeeld door het oorspronkelijk volume) het "gemiddelde" panellid het verdunde monster juist en met zekerheid kan onderscheiden van geurvrije lucht. Dit verdunningsgetal is de waarde van de geurconcentratie in het onverdunde geurmonster en wordt uitgedrukt in Europese odourunits per m³ lucht (ou_E/m³). Hierbij wordt de NEN-EN 13725 "Determination of odour concentration by dynamic olfactometry" gevolgd. De vastgestelde geurconcentraties van de aangeboden mengsels staan weergegeven in tabel 3. Hierin zijn de mengsels per odorant gerangschikt met oplopende waterstofconcentraties van 0 – 100 mol %. De oorspronkelijke monsteridentificatie van het geurlaboratorium bestaat uit de volgende reeks "2019LO-105-XXX", waarin "XXX" de monsterID uit de gepresenteerde tabellen. Bijlage 3 geeft een overzicht van de volgorde waarin de geurmonsters aan het panel zijn aangeboden op beide testdagen.

Tabel 3. Geurconcentraties mengsels.

Cilinder	Odorant	[odo] mg/m ³ _(n)	MonsterID	Verdunning	[Geur] Analyse ou _E /m ³	[Geur] Totaal ou _E /m ³
D566189	THT	18.6	199	1	10,451	10,451
D248062		17.6	103	1	10,442	10,442
D566116		18.6	022	1	12,609	12,609
D566212		22.2	036	1	12,075	12,075
D566154	Spotleak 1001	4.9	192	33.7	12,653	426,406
D247462		4.4	141	33.3	20,989	698,934
D247597		5.0	084	33.7	18,757	632,111
D566217		3.8	029	34.1	23,414	798,417
D566122	Gasodor	13.4*	050	1	13,921	13,921
D247606	S-Free	11.7*	002	1	16,785	16,785
D215952		11.7*	010	1	14,599	14,599
D247561		9.3	014	34.1	5,898	201,122

*gravimetrische waarde

4.2 Hedonische waarde

Naast het vaststellen van de geurdrempel kan door de panelleden tevens de aard van de geur worden beoordeeld. Dit gebeurt door een aantal verschillende bovendrempelige geurconcentraties aan te bieden. De panelleden geven hun oordeel via de zogenaamde hedonische waarde (H). Deze wordt vastgesteld in één van de 9 onderstaande categorieën:

-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
extreem onaangenaam				neutraal				extreem aangenaam

De concentratie waarbij een geur onaangenaam wordt gevonden, is een maat voor de hinderpotentie. Hoe lager de concentratie bij bijvoorbeeld H=-1 of -2, des te groter is de kans op hinder. De hedonische waardebeoordeling (en de rapportage ervan) wordt conform NVN-2818 "Geurkwaliteit, sensorische bepaling van de hedonische waarde van een geur met een olfactometer" uitgevoerd.

In tabel 4 staat de gemiddelde hedonische waarde van de mengsels voor de gevraagde vooraf vastgestelde verdunning van ongeveer 100 keer. In de praktijk is echter een verdunning van 156 keer toegepast. Bijlage 2 geeft een overzicht van de geurconcentraties voor een aantal standaard hedonische waarden.

Tabel 4. Hedonische waarde bij een specifieke verdunning.

Cilinder	Odorant	[odorant] mg/m ³ _(n)	MonsterID	Aangeboden geurconcentratie ou _E /m ³	Gemiddelde hedonische waarde ou _E /m ³
D566189	THT	18.6	199	67	-3.7
D248062		17.6	103	67	-2.7
D566116		18.6	022	81	-3.6
D566212		22.2	036	77	-3.7
D566154	Spotleak 1001	4.9	192	81	-3.1
D247462		4.4	141	135	-2.5
D247597		5.0	084	120	-2.8
D566217		3.8	029	150	-3.2
D566122	Gasodor	13.4*	050	89	-2.9
D247606	S-Free	11.7*	002	108	-2.6
D215952		11.7*	010	94	-3.0
D247561		9.3	014	38	-2.3

*gravimetrische waarde

4.3 Vragenlijst

Additioneel is een vragenlijst opgesteld voor de panelleden als een 1:100 verdunning wordt aangeboden. Dit zijn vragen die ook in eerder onderzoek zijn gesteld, maar dan in plaats van voor 100% aardgassen uit verschillende bronnen, worden nu vragen gesteld voor verschillende aardgas/waterstof-mengsels. Hierbij zijn de volgende vragen gesteld:

- A (Her)kent u deze geur?
- B Waar doet deze geur u aan denken?
- C Waren volgens u de geuren/monsters steeds hetzelfde? Indien de geur niet hetzelfde is, kunt u proberen het verschil in de geur te beschrijven?

Tabel 5-7 geeft voor ieder odorant de antwoorden voor de gestelde vragen in drie afzonderlijke tabellen (a-c).

Tabel 5a. THT-mengsels herkenning geur.

Panellid	Vraag A: Herkenning?			
	D566189 2019LO-105-199	D248062 2019LO-105-103	D566116 2019LO-105-022	D566212 2019LO-105-036
1	Ja	Nee	Ja	Ja
2	Ja	Ja	Ja	Ja, gas uit fornuis, maar dan viezer
3	Ja	ja	Ja	Ja
4	Nee	Ja/nee	Nee	Nee
5	Ja	ja	Ja	ja
6	Ja	ja	Ja/nee	Ja
7	Ja	ja	Ja	Ja
Score ja/nee	6/1	6/2	6/2	6/1

Tabel 5b. THT-mengsels omschrijving geur.

Panellid	Vraag B: Omschrijving			
	D566189 2019LO-105-199	D248062 2019LO-105-103	D566116 2019LO-105-022	D566212 2019LO-105-036
1	Petrochemie; gas, olie	-	Petrochemie, gas, olie	Huishoudgas; petrochemie (Pernis)
2	Lijkt meer op gas uit fornuis dan 036; indringend penetrante geur	Gaslucht	Gas uit een fornuis	Onnatuurlijk, ongezond.
3	Chemisch	Aardgas	Gas uit een fornuis	Gas, chemisch
4	Zelfde als eerdere monster; aardgas	Ruikt naar benzine station	Aardgas, zwavelachtig	Beetje zoals gas van een fornuis, zwavelachtig, stinkkaas
5	Aardgas, of iets wat er op lijkt	Gas	Fossiele gas, kan het verder niet plaatsen	Waarschijnlijk aardgas
6	Gaslucht; steeds heftiger aanwezig	Gasfornuisgas, indringend en gevaarlijk ivm associatie gas	Ruikt naar zeep met een andere concentratie, hogere concentratie gaslucht	Aardgas
7	Stove	Gasstove	Gas from a stove	Gas van fornuis

Tabel 5c. THT-mengsels vergelijking.

Panellid	Vraag C: Vergelijking			
	D566189 2019LO-105-199	D248062 2019LO-105-103	D566116 2019LO-105-022	D566212 2019LO-105-036
1	Wel vergelijkbaar	-	Vergelijkbaar 036 en 199	-
2	Minder vies dan 036; sterieler	Ja/nee, scherpe lucht	Lijkt op monster 199	-
3	Hetzelfde als 036	Nee, ruikt anders	Lijkt op andere (036 en 199), maar niet op 050 en 002	-
4	Hetzelfde als 036	-	Lijkt op 036 en 199, maakt je beetje licht in je hoofd	-
5	De geuren lijken allemaal op elkaar	Nee	Geen groot verschil tov 036 en 199	-
6	Ruik geen verschillen, erg sterk	Anders dan 141, 029, 084, 192	Nee en ja, blijft gaslucht	Zachter en zwakker dan 199
7	Niet hetzelfde, deze meer als gas van een gasfornuis	-	Zelfde als 036	Iets anders dan 199, beetje rubber/plastic lucht

Tabel 6a. Spotleak 1001 mengsels herkenning geur.

Panellid	Vraag A: Herkenning			
	D566154 2019LO-105-192	D247462 2019LO-105-141	D247597 2019LO-105-084	D566217 2019LO-105-029
1	-	Ja	Ja	Ja
2	-	Nee	Nee	Nee
3	Nee	Ja	Nee	Ja
4	Nee	Nee	Nee	Nee
5	Nee	Nee	Nee	Ja
6	Nee	Ja	Ja	Ja
7	Ja			
8	Ja/Nee			
Score (ja/nee)	2/5	3/3	2/4	4/2

Tabel 6b. Spotleak 1001 mengsels omschrijving geur.

Panellid	Vraag B: Omschrijving			
	D566154 2019LO-105-192	D247462 2019LO-105-141	D247597 2019LO-105-084	D566217 2019LO-105-029
1	-	Chemisch, afval van dieren	Ruikt naar megastallen veeteelt, aardgas	Gas, chemisch
2	-	Soort kokende olie lucht	Ruikt naar gaslekkage	Beetje zoals gaslekkage
3	Aardgas	Chemisch, eerste instantie kruiden, maar toch chemisch	Niet duidelijk	Gas
4	Frituurolie	Een windje van iemand? Olieprut die achterblijft in verbrandingsmotor	Oude verbrandingsmotor, of lucht die daaruit komt	Weer alsof iemand een windje heeft gelaten
5	Chemisch? Uien	Sterke geur	-	Lijkt op monster 192
6	Olie-prut-geur zoals 141	Butane	Butane, gasstove	Butane
7	De 'vieze'bladzijde van een Geronimo Stiltonboek			
8	Butane gas, engine or marine working			

Tabel 6C. Spotleak 1001 mingsels vergelijking.

Panellid	Vraag C: Vergelijking			
	D566154 2019LO-105-192	D247462 2019LO-105-141	D247597 2019LO-105-084	D566217 2019LO-105-029
1	-	Nee	Ja, vergelijkbaar 141, 029	Lijkt op 141
2	-	Vergelijkbaar andere monsters	-	-
3	Nee niet vergelijkbaar	Nee	Nee	Nee
4	Nee niet vergelijkbaar	Nee	Lijkt op 141	Lijkt op 141
5	Nee	-	Lijkt op 192	Lijkt op monster 192
6	Vergelijkbaar 141	Niet anders dan de andere	-	Lijkt op monster 141
7	-			
8	-			

Tabel 7a. Gasodor S-Free mengsels herkenning.

Panellid	Vraag A: Herkenning			
	D566122 2019LO-105-050	D247606 2019LO-105-002	D215952 2019LO-105-010	D247561 2019LO-105-014
1	Ja	Ja	Nee	Ja
2	Ja	Ja	Nee	Nee
3	Nee	Nee	Nee	Ja
4	Nee	Nee	Nee	Nee
5	Ja	Ja	Ja	Nee
6	Nee	Ja	Nee	Ja
7	Ja	Ja	Ja	-
Score ja/nee	4/3	5/2	2/5	3/3

Tabel 7b. Gasodor S-Free mengsels omschrijving.

Panellid	Vraag B: Omschrijving			
	D566122 2019LO-105-050	D247606 2019LO-105-002	D215952 2019LO-105-010	D247561 2019LO-105-014
1	Gesmolten rubber/plastic	Gesmolten rubber/plastic	Gesmolten rubber/plastic	Ergens geroken, houtlijm? Doe-het-zelf-winkel?
2	Plastic/rubber geur	Rubber/plastic	Vies chemisch snoepje wat ik niet zou eten; rubber/plastic geur	Olie, zoals in garage voor auto-onderdelen
3	Geen	Chemisch	Ook chemisch	Verbrand plastic
4	Mestachtig	Rubber/plastic	Ruikt naar aardappel; hogere concentraties ook rubber	IJzerachtig, plastic vleugje
5	Lijmachtig	Vloeibare lijm	Soort lijm	-
6	Eierlucht	Zuurtjes, rubber	Verbrand; later weer meer gaslucht, soms meer maggi, dan weer gas/kolen	Rubber or plastic
7	Rubber/plastic	Rubber/plastic	Rubber; soft plastic	-

Tabel 7c. Gasodor S-Free mengsels vergelijking.

Panellid	Vraag C: Vergelijking			
	D566122 2019LO-105-050	D247606 2019LO-105-002	D215952 2019LO-105-010	D247561 2019LO-105-014
1	Vergelijkbaar met 010	Vergelijkbaar met 010	Niet vergelijkbaar,	-
2	Vergelijkbaar met 010 en 002	Vergelijkbaar met 010	Compleet anders dan 036 en 199, zoeter en minder indringend dan de eerste twee	-
3	Geen	Nee	Heel anders dan 036 en 199	-
4	Anders dan alle andere (036, 199, 010, 022 002), mild, niet lekker maar ook niet storend, boerenland	Vergelijkbaar met 010	Deze ruikt anders dan 036 en 199; niet zo chemisch, is aangener, warmer	-
5	Lijkt op 002	Lijkt op een van de vorige (010)	Ook sterke geur, maar totaal anders dan 103, 036 en 199	-
6	Lijkt niet op anderen	Nee	Lijkt niet op eerdere monsters (103, 036 en 199)	-
7	-	Ja, vergelijkbaar met andere met zelfde beschrijving (010)	Zelfde als 002	-

5 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

12 geurmonsters zijn door een onafhankelijk testpanel anoniem geanalyseerd op geurervaring. Hiervan zijn er voorafgaand aan de aanbieding aan het geurpanel vijf monsters voorverdund omdat het meetbereik van de olfactometer onvoldoende bleek te zijn.

Alle geurmonsters, buiten één, hadden relatief hoge geurconcentraties, groter dan 10.000 ou_E/m³. Door bezorgde opmerkingen van de geurpanelleden aangaande het karakter van de geur die ze waarnamen en de specifieke vraag voor een hedonische waardering voor alle monsters bij een standaardverdunding van 1:100 (werkelijke verdunding 1:156), is de hedonische waardebeoordeling tot stand gekomen door aanbieding van een enkele reeks bovendrempelige geurconcentraties.

Er kan voor 11 monsters worden geconcludeerd dat de geuren reeds bij waarneming of daar net boven als licht hinderlijk (H = -1) kan worden geclassificeerd. Daarnaast is van alle monsters een standaardverdunding (= 156 keer) aan het panel aangeboden, en daaruit bleek dat de aangeboden geurconcentraties van de monsters als "zeer" tot "uiterst onaangenaam" werden beoordeeld. Van de 12 monsters werden er 7 monsters herkend, waarvan 5 direct geassocieerd werd met (aard-)gas.

De voorverdunde monsters die aan het panel zijn aangeboden hebben allemaal een extreem hoge geurconcentratie, groter dan 200,000 ou_E/m³. Uit eerder uitgevoerd onderzoek [lit. 2] is gebleken dat de geurconcentratie van geodoriseerd aardgas in Nederland een waarde heeft tussen 11,000 – 42,000 ou_E/m³. Het is dus de vraag of de voorverdunde monsters realistische waarden hebben in relatie tot de overige bevindingen.

THT wordt door de meeste panelleden goed herkend als (aard)gas in alle verhoudingen tussen aardgas en waterstof. Voor Spotleak 1001 en Gasodor S-Free is de geur minder bekend en worden minder vaak met aardgas geassocieerd. Hierbij was een veel voorkomende herkenning/omschrijving respectievelijk chemisch en (verbrand-) rubber/plastic. De geurdrempels voor Spotleak 1001 en Gasodor S-Free liggen lager dan die voor THT.

Voor alle drie odoranten is een lichte trend waarneembaar dat de geurconcentratie toeneemt met een toename van de waterstofconcentratie in de aangeboden mengsels. Mogelijk dat de afname van de concentratie aardgas de odorant minder maskeert waardoor de geurwaarneming toeneemt.

De hoofdbestanddelen van Gasodor S-Free, methylacrylaat en ethylacrylaat, zijn te detecteren met een gaschromatograaf. Echter in mengsels van aardgas en waterstof coelueren deze bestanddelen met aardgas componenten waardoor detectie onvoldoende mogelijk is met gangbare technieken in laboratoria.

Overall kan worden geconcludeerd dat mengsels van aardgas en waterstof en zuiver waterstof voldoende geodoriseerd kunnen worden met bestaande odoranten. Toevoeging van THT resulteert in de beste herkenning en associatie met (aard)gas, hetgeen te verwachten valt met een Nederlands geurpanel omdat in Nederland enkel THT als odorant in aardgas wordt toegepast.



LITERATUUR

1. Christian Teunissen. SGS Nederland B.V. Document EZEM-2019-06-00004 Notitie geurtesten. Datum 2 januari 2020.
2. Christian Teunissen. SGS Nederland B.V. Document EZGE-2015-02-00020RAP Rapport Geurbepaling aardgasmonsters. Datum 14 juli 2015.

BIJLAGE 1 PSEUDO G-GAS

Nr.#	Component		mol%		Nr.#	Component		mol%
1	Methane	CH4	78.668		30	Methylcyclopentane	C6H12	0.000
2	Ethane	C2H6	4.858		31	Ethylcyclopentane	C7H14	0.000
3	Propane	C3H8	0.967		32	Cyclohexane	C6H12	0.011
4	n-Butane	C4H10	0.171		33	Methylcyclohexane	C7H14	0.006
5	2-Methylpropane	C4H10	0.152		34	Ethylcyclohexane	C8H16	0.000
6	n-Pentane	C5H12	0.039		35	Benzene	C6H6	0.020
7	2-Methylbutane	C5H12	0.047		36	Toluene	C7H8	0.003
8	2,2-Dimethylpropane	C5H12	0.003		37	Ethylbenzene	C8H10	0.000
9	n-Hexane	C6H14	0.011		38	o-Xylene	C8H10	0.000
10	2-Methylpentane	C6H14	0.000		39	Methanol	CH3OH	0.000
11	3-Methylpentane	C6H14	0.006		40	Methanethiol	CH3SH	0.000
12	2,2-Dimethylbutane	C6H14	0.003		41	Hydrogen	H2	0.000
13	2,3-Dimethylbutane	C6H14	0.015		42	Water	H2O	0.000
14	n-Heptane	C7H16	0.012		43	Hydrogen sulfide	H2S	0.000
15	n-Octane	C8H18	0.002		44	Ammonia	NH3	0.000
16	n-Nonane	C9H20	0.000		45	Hydrogen cyanide	HCN	0.000
17	n-Decane	C10H22	0.000		46	Carbon monoxide	CO	0.000
18	Ethylene	C2H4	0.000		47	Carbonyl sulfide	COS	0.000
19	Propylene	C3H6	0.000		48	Carbon disulfide	CS2	0.000
20	1-Butene	C4H8	0.000		49	Helium	He	0.030
21	cis-2-Butene	C4H8	0.000		50	Neon	Ne	0.000
22	trans-2-Butene	C4H8	0.000		51	Argon	Ar	0.000
23	2-Methylpropene	C4H8	0.000		52	Nitrogen	N2	12.181
24	1-Pentene	C5H10	0.000		53	Oxygen	O2	0.000
25	Propadiene	C3H4	0.000		54	Carbon dioxide	CO2	2.795
26	1,2-Butadiene	C4H6	0.000		55	Sulfur dioxide	SO2	0.000
27	1,3-Butadiene	C4H6	0.000		56	Dinitrogen monoxide	N2O	0.000
28	Acetylene	C2H2	0.000		57	Krypton	Kr	0.000
29	Cyclopentane	C5H10	0.000		58	Xenon	Xe	0.000

	Physical properties					Total amount		100.000
	ISO 6976 (1995, table 3)							
	Superior (gross) calorific value	36.411	MJ/m3					
	Inferior (net) calorific value	32.897	MJ/m3					
	Relative density	0.674	-					
	Density	0.871	kg/m3					
	Wobbe index	44.351	MJ/m3					
	PE getal	4.294	-					
	Summation factor	0.051	-					
	Compression factor	0.997	-					
	Mean molecular weight	19.482	kg/kmol					
	Sum ESTD	99.999	mol%					

BIJLAGE 2 HEDONISCHE WAARDE

Geurconcentraties (ou_E/m^3) van de 12 geurmonsters bij 3 standaard hedonische waarden.

Cilinder	Odorant	[Odorant] $\text{mg}/\text{m}^3_{(n)}$	MonsterID	H = -0.5 ou_E/m^3	H = -1.0 ou_E/m^3	H = -2.0 ou_E/m^3
D566189	THT	18.6	199	0.8	1.3	3.3
D248062		17.6	103	<0.6	0.8	6.6
D566116		18.6	022	0.8	1.3	3.2
D566212		22.2	036	<0.7	0.8	3.8
D566154	Spotleak 1001	4.9	192	<0.8	<0.8	>11.1
D247462		4.4	141	<0.6	0.9	10.3
D247597		5.0	084	0.8	1.7	7.1
D566217		3.8	029	<0.7	1.1	6.8
D566122	Gasodor	13.4*	050	2.1	4.6	>12.2
D247606	S-Free	11.7*	002	<1.0	2.3	>7.2
D215952		11.7*	010	0.7	1.8	>6.2
D247561		9.3	014	<0.7	<0.7	>21.9

*gravimetrische waarde

BIJLAGE 3 OVERZICHT VOLGORDE REUKPROEVEN

Meetserie 1 28 oktober 2019.

MonsterID	Cilindernummer	Odorant	Analysetijden
2019LO-105-036	D566212	THT	08:34/13:25
2019LO-105-199	D566189	THT	09:01/13:44
2019LO-105-010	D215952	Gasodor S-Free	09:22/14:01
2019LO-105-022	D566116	THT	09:46/14:26
2019LO-105-002	D247606	Gasodor S-Free	10:13/14:41
2019LO-105-050	D566122	Gasodor S-Free	10:57/15:42
2019LO-105-103	D248062	THT	13:09
2019LO-105-192	D566154	Spotleak 1001	15:56

Meetserie 2 29 oktober 2019.

MonsterID	Cilindernummer	Odorant	Analysetijden
2019LO-105-014	D247561	Gasodor S-Free	08:35/13:28
2019LO-105-141	D247462	Spotleak 1001	09:02/15:25
2019LO-105-029	D566217	Spotleak 1001	09:23/14:02
2019LO-105-084	D247597	Spotleak 1001	09:43/13:48
2019LO-105-192	D566154	Spotleak 1001	10:03/13:10
2019LO-105-103	D248062	THT	10:48/16:47
2019LO-105-199	D566189	THT	15:50
2019LO-105-036	D566212	THT	16:03
2019LO-105-022	D566116	THT	16:14
2019LO-105-002	D247606	Gasodor S-Free	16:26
2019LO-105-010	D215952	Gasodor S-Free	16:37
2019LO-105-050	D566122	Gasodor S-Free	17:01



About DNV GL

DNV GL is a global quality assurance and risk management company. Driven by our purpose of safeguarding life, property and the environment, we enable our customers to advance the safety and sustainability of their business. We provide classification, technical assurance, software and independent expert advisory services to the maritime, oil & gas, power and renewables industries. We also provide certification, supply chain and data management services to customers across a wide range of industries. Operating in more than 100 countries, our experts are dedicated to helping customers make the world safer, smarter and greener.