

# Marcogaz rapport: status van odorisatie van waterstof



**Erik Polman**, september 2021.

Vanuit veiligheidsoogpunt is odorisatie van gedistribueerd aardgas een noodzaak. Door een odorant met een penetrante geur aan aardgas toe te voegen, wordt een gaslek sneller opgemerkt en is er minder kans op escalatie bij een ontstaan gaslek. De werkgroep Hydrogen van CEN/CENELEC gaf in een rapport (["EN – CENELEC Sector Forum Energy Management / Working Group Hydrogen. Final Report", 2016](#)) in 2016 aan dat op het gebied van odorisatie van waterstof/aardgasmengsels een paar uitdagingen liggen. Zo is aanbevolen om voor nieuwe odoranten na te gaan, hoe de geur zich verspreidt in aardgas/waterstofmengsels. Dit zou onderzocht moeten worden voordat tot 10 vol% waterstof aan het aardgas wordt toegevoegd. Ook werd aanbevolen om testen op te stellen, waarmee de geschiktheid van een odorant in een aardgas/waterstofmengsel kan worden aangetoond.

## Onderzoeksvragen

Marcogaz heeft, met het CEN/CENELEC rapport als leidraad, zich over drie onderzoeksvragen gebogen:

1. Kan er een reactie optreden tussen een odorant en waterstof?
2. Heeft de verandering van de fysische eigenschappen van een aardgas/waterstofmengsel ten opzichte van aardgas, consequenties voor het odorant?
3. Kan de geur van het odorant gemaskeerd worden door waterstof?

Deze vragen zijn beantwoord door het raadplegen van literatuurbronnen, maar ook door informatie in te winnen bij de drie belangrijkste leveranciers van odorant. Op basis van de verkregen informatie zijn de nog resterende onderzoeksvragen opgesteld.

## Kan er een reactie optreden met waterstof?

Voor zwavelhoudende odoranten worden geen problemen voorzien, aangezien deze verbindingen chemisch gezien al in een gereduceerde staat zijn: reductie door waterstof is daarom niet mogelijk. Zwavelhoudende odoranten zullen eerder oxideren, bijvoorbeeld bij aanwezigheid van ijzeroxides, maar dat is op zich niet gerelateerd aan de aanwezigheid van waterstof in aardgas en kan ook in 100% aardgas voorkomen.

Het zwavelvrije odorant GASODOR® S-FREE bestaat uit een mengsel van twee acrylaten en een stabilisator. De acrylaten hebben een dubbele binding die gereduceerd kan worden door waterstof in de aanwezigheid van een katalysator met een fijn verdeeld oppervlak. Dit zou mogelijk kunnen in aanwezigheid van pyrofoor ijzer dat in stalen leidingen gevormd kan worden. In dat geval zou de werking van het odorant teniet gedaan worden. De kans dat dit in de praktijk gebeurt, wordt klein geacht, maar wordt niet geheel uitgesloten.

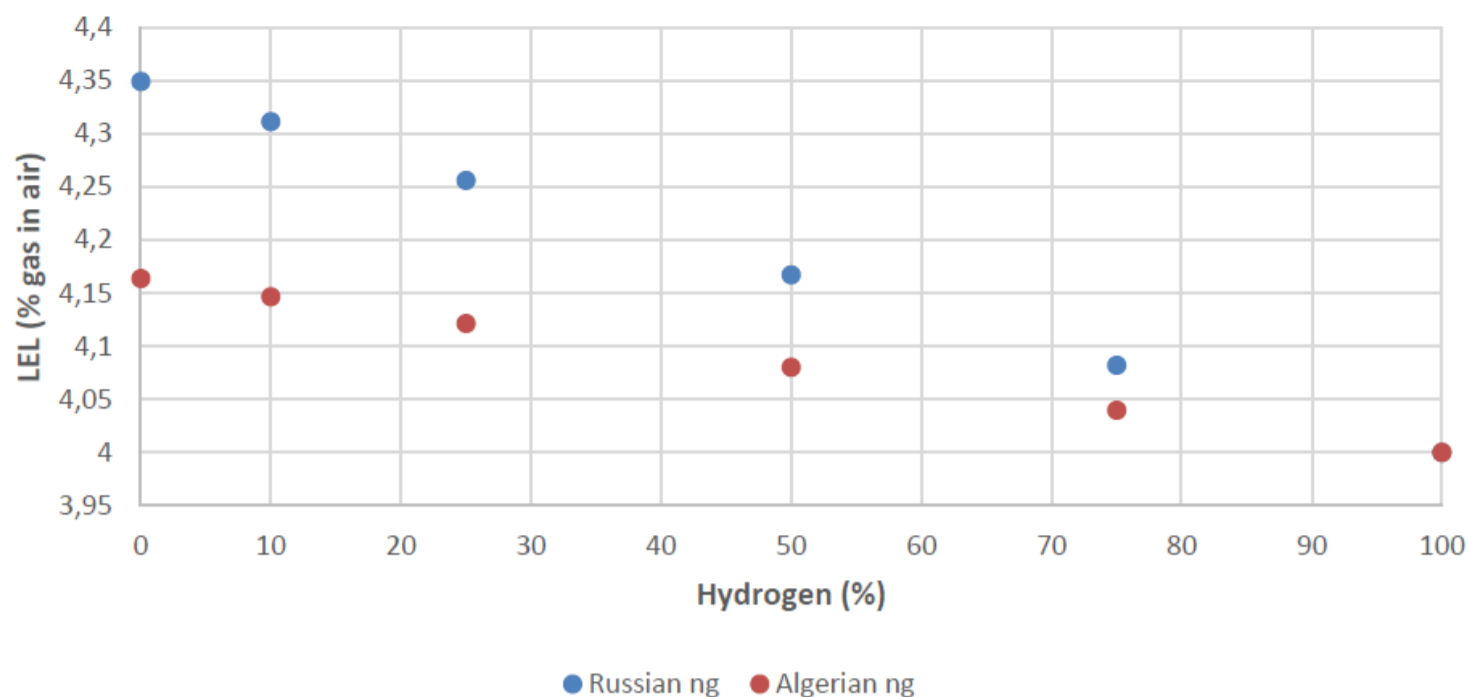
## Wat is de invloed van de veranderende fysische eigenschappen?

Wanneer waterstof wordt gemengd met aardgas, zal de dichtheid en de dampspanning van het gas veranderen. Hiermee moet rekening worden gehouden bij de keuze van het odorant die in het algemeen vloeibaar is onder atmosferische omstandigheden. Volgens Marcogaz zullen voor waterstofrijke mengsels, die een lagere dichtheid hebben dan aardgas, odoranten met een lage dichtheid en een hoge dampspanning bij uitsteking geschikt zijn.

Een odorant moet goed te ruiken zijn bij 20 tot 25% van de LEL waarde (onderste explosiegrens). Nu verandert de explosiegrens bij toevoeging van waterstof. Dit is berekend voor twee typen aardgas: Russisch gas en Algerijns gas. Beide gassen zijn hoogcalorische gassen en niet geheel vergelijkbaar met het laagcalorische gas dat wij in Nederland distribueren.

Uit de grafiek (figuur 1) wordt duidelijk dat de invloed van waterstof op de onderste explosiegrens niet heel groot is. De verlaging van explosiegrens is niet meer dan 10% van de waarde. Daarom is er ook geen noodzaak om de dosering van het odorant op deze waarde hierop aan te passen.

## LEL (% gas in air) vs H2 (%)



Figuur 1: De invloed van waterstofbijmenging op de onderste explosiegrens

### Kan de geur gemaskeerd worden door waterstof?

Er zijn geen aanwijzingen dat waterstof de werking van het odorant maskeert. Dit blijkt onder andere uit het onderzoek uitgevoerd door DNV GL waarover eerder al is bericht door het Kenniscentrum Gasnetbeheer ([zie KCGB artikel "Waterstof kan geodoriseerd worden", juni 2020](#)). Hier werd geconcludeerd dat mengsels van aardgas en waterstof voldoende geodoriseerd kunnen worden met enkele in de praktijk toegepaste odoranten. Ook bij andere onderzoeksprojecten waarbij waterstof, meestal met lage percentages (tot maximaal 10 vol%), is bijgemengd met aardgas, is geen nadelig effect op de geur waargenomen.

Wel is ooit een geurprobleem waargenomen tijdens een bijmengproject in Frankfurt (D). Dit kwam echter niet door een maskering door waterstof van het odorant TBM (tertiair butylmercaptaan), maar doordat er ook LPG aan het gas was toegevoegd om de calorische waarde op peil te houden. Dit LPG was geodoriseerd met een ander odorant (ethylmercaptaan) en dit odorant beïnvloedde de geurbeleving.

In het [Hy4Heat](#) project ([zie ook KCGB artikel "Odorisatie van waterstof: UK maakt keuze voor de eerste jaren", december 2020](#)) is 100% waterstof geodoriseerd met vijf verschillende odoranten. Vier van deze odoranten worden ook gebruikt in de aardgasdistributie en hiervan bleek zowel het geurkenmerk als de geursterkte te voldoen in 100% waterstof.

### Invloed op brandstofcellen

Uit de interviews met fabrikanten komt interessante informatie over de invloed van odorant op brandstofcellen naar voren. De meeste odoranten hebben een invloed op de werking van polymere membraanbrandstofcellen (PEMFC). Dit geldt ook voor het odorant GASODOR® S-FREE ([zie KCGB artikel "H2home: waterstofopties in de gebouwde omgeving", maart 2020](#)), hoewel het effect minder groot is dan voor zwavelhoudende odoranten. Bij GASODOR® S-FREE komt de invloed door de aanwezigheid van de stof 2-ethyl-3-methylpyrazon. De stikstofcomponent in deze verbinding heeft een negatieve invloed op de werking van katalysatoren. De fabrikant Th. Geyer GmbH geeft aan dat zij een nieuw odorant hebben dat zeer geschikt is voor toepassing in 100% waterstof voor PEMFC. Dit odorant is nog niet op de markt en nog niet goedgekeurd.

Overigens zullen industriële waterstofnetten mogelijk in het geheel niet geodoriseerd worden. Bij de eventuele toekomstige distributie van waterstofgas aan huishoudelijk en kleinzakelijke afnemers zal, uit veiligheidsoogpunt, wel geodoriseerd worden, zodat de kans op een ongeval na een gaslek zoveel mogelijk wordt geminimaliseerd.

### Gap analyse

Marcogaz heeft de beschikbare kennis geanalyseerd en constateert dat de voor aardgas toegepaste odoranten in waterstof en aardgas/waterstofmengsels goed ruikbaar zijn, maar dat nog niet veel bekend is over de manier waarop het gas uit een lek ontsnapt. Het zou kunnen dat het waterstof in een gaswolk, ontmengt van het aardgas en het odorant.

Op dit moment adviseert Marcogaz om vanuit het oogpunt van een goede werking van het odorant, niet meer dan 15 vol% waterstof bij aardgas te mengen.

Verder zal meer kennis nodig zijn op de volgende gebieden:

- het effect van een verschil in fysische eigenschappen (dichtheid en dampspanning) door het bijmengen van waterstof op de odorisatie;
- eventuele chemische reacties met waterstof onder hoge druk (gastransport);
- de invloed van verontreinigen, die ontstaan bij de productie van waterstof, op het odorant.

Meer informatie:

Zie [hier het Marcogaz rapport "ODORISATION OF NATURAL GAS AND HYDROGEN MIXTURES", juli 2021](#).



Netbeheer  
Nederland