

Erweiterung eines Wasserstoff-Hochdruckprüfstands zur Kalibrierung von Wasserstoffqualitätssensoren mit Gasgemischen unterschiedlicher Schadstoffkonzentration

Sebastian Pültz¹, Torsten Bley², Andreas Schütze¹, Tizian Schneider¹

¹Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Saarbrücken

²Hydac ELECTRONIC GmbH, Saarbrücken

s.pueltz@imt.uni-saarland.de, torsten.bley@hydac.com, schuetze@imt.uni-saarland.de, t.schneider@imt.uni-saarland.de

Zusammenfassung

Die Reinheit des Wasserstoffs ist für die Energiebereitstellung durch Wasserstoff-Brennstoffzellen von entscheidender Bedeutung, da bereits kleinste Verunreinigungen im niedrigen ppm-Bereich zu erheblichen Leistungseinbußen und einer deutlich reduzierten Lebensdauer der Zelle führen können. In dieser Studie wurde eine vorhandene Anlage zur Einstellung verschiedener Verunreinigungen in Wasserstoff so modifiziert, dass mehrere Konzentrationsstufen der jeweiligen Verunreinigung auch zeitlich effizient eingestellt werden konnten. Danach wurde mit Ammoniak im Konzentrationsbereich von 0-10 ppm verunreinigter Wasserstoff untersucht, indem Infrarot-(IR)-Spektren von reinem Wasserstoff und verunreinigtem Wasserstoff aufgenommen, das Differenzspektrum gebildet und die Absorptionsbanden um die Valenzschwingungen bei verschiedenen Druckniveaus analysiert wurden.

Keywords: Wasserstoffqualität, Infrarotspektroskopie, Brennstoffzelle

Einleitung

Im Zuge der weltweiten Bemühungen, kohlenstoffbasierte Energiequellen zu ersetzen, hat Wasserstoff als umweltfreundlicher Energieträger bereits erheblich an Bedeutung gewonnen. Wasserstoff kann durch Wasserelektrolyse mit Strom aus nachhaltigen Energiequellen wie beispielsweise Wind- oder Solarenergie hergestellt werden und so als Transport- oder Speichermedium dienen und helfen, die natürlichen Schwankungen dieser Energiequellen auszugleichen.

Wasserstoff kann nicht nur zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen verwendet werden, sondern auch in der Industrie, im Verkehrswesen und in der Wärmeerzeugung eingesetzt werden. Dadurch kann er zur Dekarbonisierung verschiedener Sektoren beitragen und fossile Brennstoffe wie Kohle, Öl und Gas ersetzen.

Insgesamt wird die steigende Bedeutung von Wasserstoff in der Zukunft maßgeblich dazu beitragen, die Energiewende voranzutreiben und eine nachhaltige, kohlenstoffarme Energiezukunft zu gestalten. Dabei wird auch der Bedarf an Transportmöglichkeiten für den Energieträger Wasserstoff steigen.

Dabei kann Ammoniak (NH₃) als effizienter und sicherer Träger von Wasserstoff dienen. Es kann im bewährten Haber-Bosch-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff hergestellt werden und ist im Gegensatz zu reinem Wasserstoff einfacher zu transportieren und zu lagern, da es leichter zu verflüssigen ist und bei moderatem Druck gehandhabt werden kann. Es ist daher eine vielversprechende Alternative für den Transport von Wasserstoff über große Entfernungen zum Beispiel auf dem Seeweg. Es muss allerdings am Bestimmungsort wieder in Wasserstoff und Stickstoff aufgespalten werden.

Vor allem bei Brennstoffzellenanwendungen spielt die Reinheit des verwendeten Wasserstoffes eine entscheidende Rolle, da zum Beispiel durch Rückstände von Ammoniak, die bei der Rückgewinnung des Wasserstoffs zurückbleiben, eine Vergiftung von Membran oder Katalysator erfolgt [1]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Sicherstellung der Reinheit des verwendeten Wasserstoffs. Diese Mindestqualitätsanforderungen sind zum Beispiel für mobile Anwendungen in der Norm SAE J 2719 festgeschrieben. Für Ammoniak legt diese einen maximalen Verunreinigungsgrenzwert von 0,1 ppm fest.

Um die geforderte Reinheit des Wasserstoffs an Übergabestellen wie zum Beispiel Wasserstoff-tankstellen sicherstellen zu können, muss die Wasserstoffqualität idealerweise vor Ort überwacht werden. Dazu existieren zahlreiche Ansätze zur Entwicklung von Wasserstoffqualitäts-sensoren, die jedoch noch nicht den geforder-ten Spezifikationen entsprechen. Außerdem fehlt es an Testmöglichkeiten, mit denen die neu zu entwickelnden Sensoren vor ihrem Ein-satz in der Praxis geprüft werden können. [2]

Mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie können IR-aktive Moleküle wie CO oder H₂O durch Ab-sorptionsmessungen nachgewiesen und ver-messen werden. Aufgrund der unterschiedli-chen Absorptionsbanden der einzelnen Sub-stanzen können mehrere Verunreinigungen gleichzeitig bestimmt werden [5]. Beim Durch-führen der Messungen im Bereich des Tankfüll-drucks von Brennstoffzellenfahrzeugen kann die durch den Druck erhöhte Stoffmenge in der Absorptionsstrecke zur Steigerung der Sensiti-vität genutzt werden.

Grundlagen

Für die Bereitstellung und Untersuchung von Gemischen aus hochreinem Wasserstoff mit geringen Verunreinigungen wurde zuvor bereits ein auf Infrarotabsorptionsanalyse basierender Prüfstand entwickelt [3], mit dem diese erzeugt, auf einen maximalen Druck von 900 bar kom-primiert und mittels FTIR-Spektroskopie analy-siert werden können. Der bei der IR-Spektro-skopie genutzte physikalische Zusammenhang zwischen eingestrahelter und transmittierter Strahlung wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben [4]:

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda} * c * l \quad (1)$$

E_{λ}	Extinktion
ε_{λ}	dekadischer Extinktionskoeffizient
c	Stoffmengenkonzentration
l	optische Weglänge
I_T	Intensität der Transmittierten Strahlung
I_0	eingestrahlte Intensität

Es wurde bereits gezeigt, dass eine bei erhöh-tem Druck auftretende Druckverbreiterung der Absorptionsbanden klar zu erkennen ist, wäh-rend die Auswirkungen einer Druckverschie-bung der Absorptionsbanden in diesem Messaufbau vernachlässigbar geringe Auswir-kungen hat [5].

Wasserstoff selbst ist bei Normalbedingungen nicht IR-aktiv. Bei höherem Druck und dadurch geringerer mittlerer freier Weglänge steigt aller-dings die Kollisionswahrscheinlichkeit der

einzelnen Moleküle, wodurch vermehrt kollisi-onsinduzierte Dipole entstehen, welche wiede-rum Infrarotstrahlung bestimmter Wellenlänge absorbieren. Mit dem vorhandenen System ist diese druckinduzierte IR-Absorption des Was-serstoffs ab ca. 40 bar messbar [5].

Der erhöhte Druck lässt sich also einerseits bei der Qualifizierung und Quantifizierung der Ver-unreinigungen durch IR-Spektroskopie durch die erhöhte Stoffmengenkonzentration zu einer Steigerung der Sensitivität nutzen. Andererseits wird der Wasserstoff allerdings ab einem bes-timmten Druck selbst infrarotaktiv und über-deckt Absorptionsbanden potenzieller Schad-gase wie beispielsweise Wasser oder Ammo-niak. Um die jeweilige Verunreinigung identi-fizieren zu können, muss daher zunächst der Wasserstoffuntergrund bei entsprechendem Druck kompensiert werden. Dazu wird das Dif-ferenzspektrum zwischen dem Spektrum des reinen H₂ 6.0 sowie dem Spektrum des verun-reinigten Wasserstoffs gebildet [5].

Aufbau und Ausführung

Für die Analyse von Verunreinigungen im ppm-Bereich in Wasserstoff wurde bereits ein Prüf-stand entwickelt, mit welchem Gemische aus reinem Wasserstoff mit wohldefinierten Verun-reinigungen hergestellt, auf einen maximalen Druck von 900 bar komprimiert und mittels FTIR-Spektroskopie analysiert werden können [6]. In diesem Prüfstand wurde der zum Errei-chen des Drucks notwendige Gasdruckbooster durch eine Hochdruckwasserpumpe ersetzt (siehe Abb. 1), mit welcher eine schnellere Ver-dichtung des verunreinigten Wasserstoffgemis-ches und eine genauere Einstellung des Drucks möglich ist.

Zur Einmischung der Verunreinigung in den Wasserstoff sowie zur Übertragung des Drucks von der Wasserpumpe ist ein Kolbenspeicher verbaut. An diesen sind sowohl die Wasserpumpe als auch die Gasflaschen angeschlos-sen. Auf der Wasserseite ist zusätzlich ein Druckbegrenzungsventil verbaut, das den ma-ximal erreichbaren Druck auf 900 bar begrenzt. Gasseitig befinden sich zwei Eingänge mit Ab-sperr- und Rückschlagventil, sowie Drucküber-wachung jeweils für reinen Wasserstoff und für ein Verunreinigungsgemisch. Der Kolbenspei-cher wird nun nacheinander zunächst mit dem Verunreinigungsgemisch geflutet, welches da-rauffolgend mit reinem Wasserstoff verdünnt wird. Dabei wird die sich einstellende Konzentration der Verunreinigung vom Druckverhältnis der beiden Gase bestimmt.

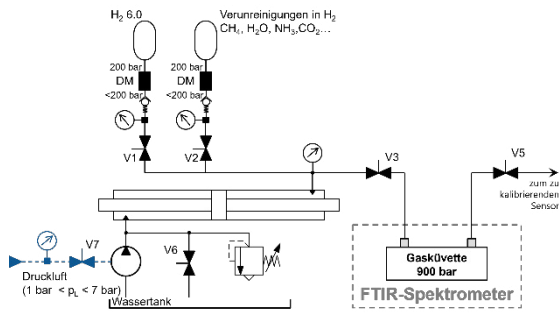


Abb. 1: Aufbau Wasserstoff-Hochdruckprüfstand mit druckluftbetriebener Wasserpumpe

Wie in Abb. 2 dargestellt liegt die Absorptionsbande des NH_3 sehr ungünstig in der druckinduzierten H_2 -Absorptionsbande, daher kommt der Kompensation dieser Bande eine besondere Bedeutung zu. Daher wurde das jeweilige H_2 -Absorptionsspektrum im Unterschied zu vorhergehenden Untersuchungen [5] nicht durch Interpolation aus einer Datenbasis berechnet sondern, wie bei Untersuchungen zu Feuchte und CO_2 -Verunreinigungen [7] für jede untersuchte Druckstufe separat vermessen.

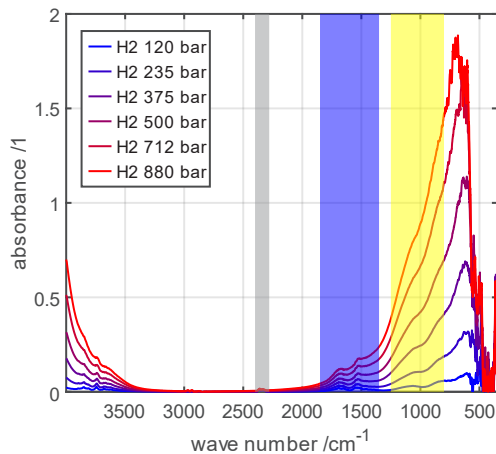


Abb. 2: Absorptionsspektren von H_2 6.0 bei verschiedenen Druckstufen, sowie den relevanten Absorptionsbereichen von CO_2 (2280-2400 cm^{-1}), H_2O (1350-1850 cm^{-1}) und NH_3 (800-1250 cm^{-1})

Validierungsmessungen Ammoniak

Untersucht wurden 6 verschiedene eingestellte Ammoniakkonzentrationen (0, 0,2, 1, 3, 5, 10 ppm) bei denen bei verschiedenen Druckstufen (100, 300, 500, 900 bar) jeweils Spektralanalysen durchgeführt wurden. Dabei wurden jeweils die Wellenzahlenfenster 900 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} um die Valenzschwingung von NH_3 bei 950 cm^{-1} ausgewertet. Die erhaltenen Spektren in diesem Bereich sind in Abb. 3

dargestellt. Hier ist hauptsächlich der Einfluss der mit steigendem Druck ansteigenden Absorption des Wasserstoffs zu erkennen. Zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration muss dieser also zunächst zwingend kompensiert werden.

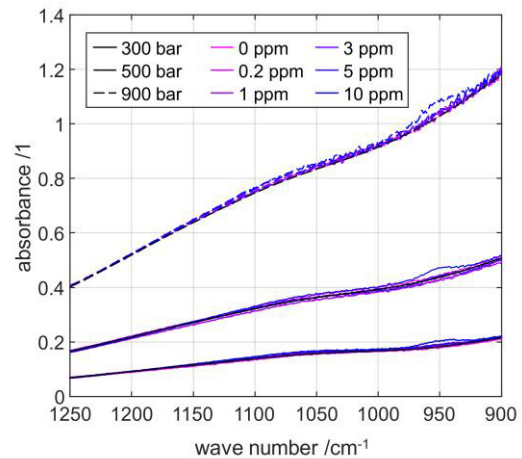


Abb. 3: Absorptionsspektren von Wasserstoffgemischen mit 0, 0,2, 1, 3, 5 und 10 ppm Ammoniakverunreinigung, jeweils bei 300, 500 und 900 bar, im Wellenzahlenbereich von 900 bis 1250 cm^{-1}

Die Kompensation erfolgt durch Differenzbildung mit dem Spektrum des reinen Wasserstoffs. Übrig bleibt die durch das Ammoniak erfolgte Absorption. Diese ist in Abb. 4 für die Spektralanalysen bei 300 bar und in Abb. 5 für die Druckstufe bei 900 bar dargestellt. In beiden Fällen ist die mit der Konzentration des NH_3 steigende Fläche unter dem Absorptionsspektr klar zu erkennen.

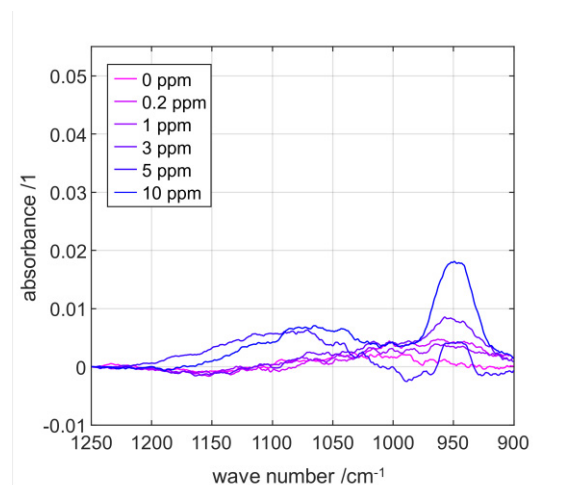


Abb. 4: Absorptionsspektren im Wellenzahlenbereich von 900 bis 1250 cm^{-1}

nach Kompensation der Wasserstoffabsorption bei 300 bar

Ein Vergleich zwischen den Absorptionsbanden, die bei niedrigen und hohen Druckniveaus aufgezeichnet wurden, zeigt außerdem den Einfluss des Drucks auf die Absorptionsbande. Durch die erhöhte Stoffmenge auf der Absorptionsstrecke vergrößert sich gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz bei steigendem Druck auch die Fläche unter der Absorptionsbande.

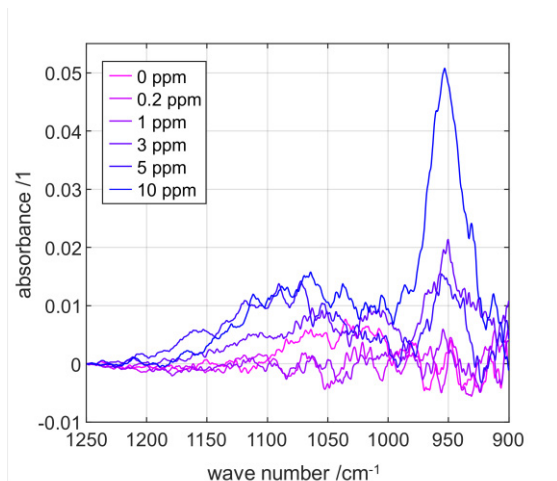


Abb. 5: Absorptionsspektren im Wellenzahlenbereich von 900 bis 1250 cm^{-1} nach Kompensation der Wasserstoffabsorption bei 900 bar

Nun wird die Fläche unter der berechneten Ammoniakabsorptionsbande bestimmt und gegenüber dem eingestellten Druck (siehe Abb. 6) und der eingestellten Konzentration (siehe Abb. 7) aufgetragen. Danach erfolgt die Bestimmung einer Ausgleichsgeraden und der Entfernung der aufgetragenen Punkte von dieser.

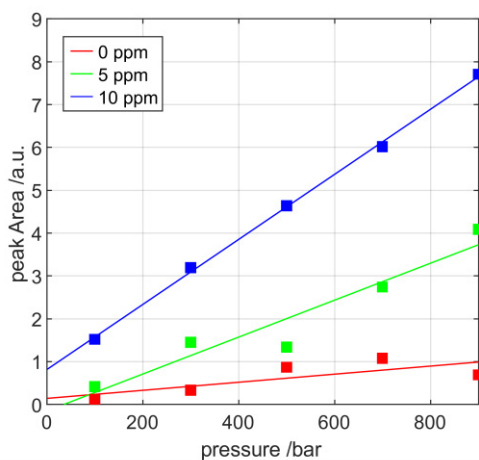


Abb. 6: Fläche unter dem Ammoniak Absorptionspeak bei 950 cm^{-1} über Druck

Der Anstieg des Messeffektes gegenüber der Konzentration ist bei 500 und 900 bar noch bis zu einer Konzentration von 3 ppm zu erkennen

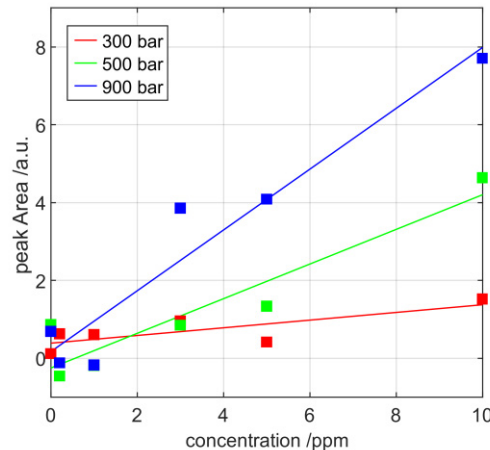


Abb. 7: Fläche unter dem Ammoniak Absorptionspeak bei 950 cm^{-1} über Ammoniakkonzentration

Diskussion und Ausblick

In dieser Untersuchung ist Ammoniak bis bei einem Druck von mindestens 500 bar bis zu einer Konzentration von 3 ppm erkennbar. Bei Voruntersuchungen wurde die zur notwendigen Detektion von Ammoniakkonzentration im Bereich des von der Norm festgelegten Grenzwertes von 0,1 ppm ermittelte optische Weglänge bei einem Druck von 700 bar Wert mit 10 cm ermittelt [8]. Dabei wurde allerdings der Einfluss der notwendigen Kompensation des Wasserstoffuntergrunds und ein möglicher Fehler, der in dadurch in diese Untersuchung eingebracht werden könnte, nicht beachtet. Der in dieser Untersuchung erkennbare Messeffekt von Ammoniak liegt daher um eine Größenordnung über dem theoretisch ermittelten Wert.

Ein automatisierte anstelle einer händischen Druckeinstellung würde die Wiederholgenauigkeit beim Einstellen des Drucks bei verschiedenen Messungen erhöhen und dadurch den in die Analyse eingebrachten Fehler reduzieren. Dadurch könnten außerdem genauere Druckverhältnisse beim Einstellen der Konzentration des Gemisches erreicht werden und zuletzt würde eine automatisierte Druckeinstellung zu einem reduzierten Aufwand bei der Durchführung der Messungen führen und dadurch eine

größere Anzahl Messungen mit verschiedenen Konzentrationen ermöglichen.

Zuletzt lässt sich die Sensitivität des Messsystems auch durch eine verlängerte Absorptionsstrecke vergrößern.

Tagungsband 13. Dresdner Sensor-Symposium 2017, Nürnberg, Dec. 2017, pp. 34–39. doi: 10.5162/13dss2017/1.8.

Literaturnachweis

- [1] F. Isorna Llerena, A. de las Heras Jiménez, E. López González, F. Segura Manzano, and J. M. Andújar Márquez, 'Effects of Ammonia Impurities on the Hydrogen Flow in High and Low Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells', *Fuel Cells*, vol. 19, no. 6, pp. 651–662, 2019, doi: 10.1002/fuce.201900031.
- [2] K. Arrhenius *et al.*, 'Detection of Contaminants in Hydrogen Fuel for Fuel Cell Electrical Vehicles with Sensors—Available Technology, Testing Protocols and Implementation Challenges', *Processes*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/pr10010020.
- [3] M. Schott and A. Schütze, 'Entwicklung eines Hochdruckprüfstands für NDIR-Messungen zur Verunreinigungsbestimmung in Wasserstoff für Drücke bis 900 bar', in *20.ITG-GMA-Tagungsband*, Jun. 2019, pp. 412–419. doi: 10.5162/sensoren2019/5.2.2.
- [4] G. Wiegleb, *Gasmestechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016. doi: 10.1007/978-3-658-10687-4.
- [5] M. Schott and A. Schütze, 'Ermittlung von CO- und NH₃-Absorptionsspektren in Wasserstoff bei hohem Druck zur Auslegung eines modularen IR-Messsystems', in *Tagungsband 14. Dresdner Sensor-Symposium 2019*, Dec. 2019, pp. 34–39. doi: 10.5162/14dss2019/2.3.
- [6] M. Schott and A. Schütze, 'Entwicklung einer Auswertemethodik für IR-Spektren von H₂-CH₄ Gasmischen bei Drücken bis 900 bar zur Auslegung eines onlinefähigen IR-Messsystems', in *21.ITG-GMA-Tagungsband*, Nürnberg, 11.05 2022, pp. 131–138.
- [7] S. Pültz, T. Bley, T. Schneider, and A. Schütze, 'Qualification of an IR test bench for Hydrogen quality at high pressure', in *2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, Glasgow, Scotland, 2024, pp. 1–5.
- [8] M. Schott, E. Pignanelli, S. Gratz-Kelly, and A. Schütze, 'Modulares IR-Messsystem zur Überwachung der Wasserstoffqualität für Brennstoffzellenfahrzeuge', in