

Messung von Spurenverunreinigungen und Reinheit von Wasserstoff

Für zuverlässige Qualität und Sicherheit



H₂

Messung von Spurenverunreinigungen in UHP-Wasserstoff für Brennstoffzellen

Wasserstoff-Brennstoffzellen bieten im Vergleich zu Diesel- und Batteriesystemen höhere Zuverlässigkeit und einen kleineren CO₂-Fussabdruck. Für eine optimale Energieerzeugung wird ultrahochreiner (UHP) Wasserstoff benötigt, und die Erfüllung strengster Qualitätsstandards bedeutet eine Herausforderung für Hersteller, Logistik und Endanwender gleichermaßen.

Process Sensing Technologies verfügt sowohl über Präzisionsmessgeräte als auch über gründliche Branchenerfahrung und kann daher eine umfassende Lösung zum Nachweis von Verunreinigungen für diese Anwendung bereitstellen.

Was ist eine Wasserstoff-Brennstoffzelle?

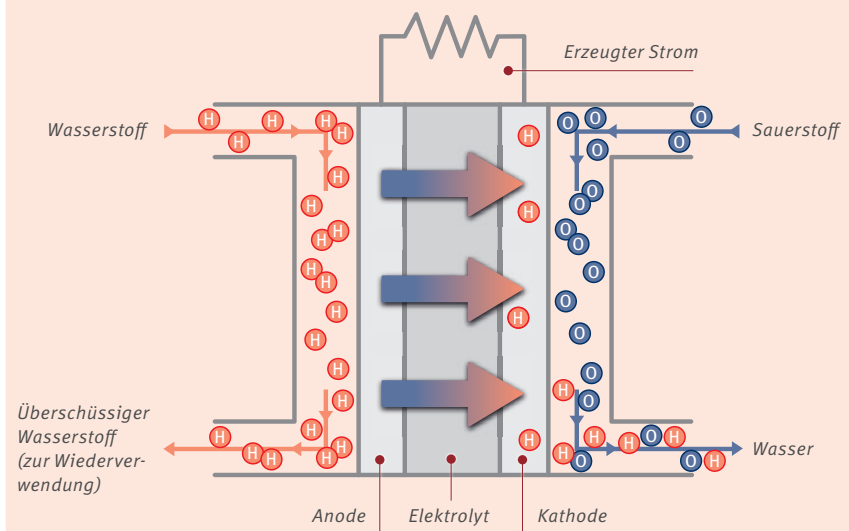
Eine Wasserstoff-Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Zelle, die chemische Energie aus einem Brennstoff (in diesem Fall Wasserstoff) und einem Oxidationsmittel (oft Sauerstoff) durch chemische Reduktions- und Oxidationsreaktionen in elektrischen Strom umwandelt.

Brennstoffzellen werden in vielen Varianten angeboten, funktionieren jedoch alle nach demselben Prinzip. Sie sind aus drei aneinander angrenzenden Segmenten aufgebaut:

- der Anode
- dem Elektrolyten
- der Kathode

An den Grenzflächen dieser drei verschiedenen Segmente finden zwei chemische Reaktionen statt. Diese beiden Reaktionen bewirken, dass Brennstoff verbraucht wird, Wasser entsteht und ein elektrischer Strom erzeugt wird, der zur Versorgung elektrischer Geräte (der sogenannten „Last“) genutzt werden kann.

Wie erzeugt eine Wasserstoff-Brennstoffzelle Strom



Wo kommen Brennstoffzellen zum Einsatz?

Grosse stationäre Brennstoffzellen werden zur Primär- und Reserveenergieerzeugung in Gewerbe, Industrie und für Wohnungen eingesetzt. Beispiele sind:

- Raumfahrzeuge
- Wetterstationen an entfernten Standorten
- grosse Parks
- Datenfarmen & Kommunikationszentren
- abgelegene Standorte, u. a. Forschungsstationen
- militärische Anwendungen

Verkehrswesen

Eine Brennstoffzelle ist kompakt und leicht und benötigt keine grösseren beweglichen Teile, daher eignet sie sich ideal für den Einsatz im Verkehrswesen, insbesondere für grosse Fahrzeuge:

- Busse
- Lastkraftwagen (Lkw) und Müllfahrzeuge
- Gabelstapler
- Züge
- Schiffe
- Flugzeuge
- U-Boote
- Raketen
- Personenkraftwagen (Pkw)

Da als einziges Nebenprodukt der Brennstoffzelle Wasser entsteht, ist sie eine wesentlich sauberere Energieform als traditionelle Verbrennungsmotoren und vermeidet die ökologischen und ethischen Probleme, die mit Herstellung und Entsorgung der in vielen Elektrofahrzeugen eingesetzten Lithium-Batterien verbunden sind.

Warum ist die Reinheit von H₂ so wichtig und wie wird sie erreicht?

Ultrahochreiner Wasserstoff wird für Brennstoffzellen zur Maximierung der Lebensdauer des Elektrolyten und der Katalysatoren benötigt. Der verwendete Wasserstoff muss ISO 14687 Teil 2 erfüllen, in der die Qualitätsanforderungen an Wasserstoff als Kraftstoff für alle kommerziellen Wasserstofftankstellen für Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenfahrzeuge (FCVs) festgelegt werden. Die zulässigen Grenzwerte für Verunreinigungen werden in der nachstehenden Tabelle angegeben:

Inhaltsstoff	Chemische Formel	Grenzwerte	In Betracht kommende und in Entwicklung befindliche Laborprüfverfahren	Mindest-Nachweisgrenze bei Analysen
Wasserstoffanteil im Kraftstoff	H ₂	>99,97 %		
Zulässige unten nicht aufgeführte Gesamtbestandteile: nicht Wasserstoff, nicht Helium, nicht Partikel		100 ppm		
Zulässiger Grenzwert für jeden einzelnen Bestandteil				
Wasser	H ₂ O	5 ppm	ASTM D7653-10, ASTM D7649-10	0,12 ppm
Kohlenwasserstoffe gesamt (C ₁ -Basis)		2 ppm	ASTM D7675-11	0,1 ppm
Sauerstoff	O ₂	5 ppm	ASTM D7649-10	1 ppm
Helium		300 ppm	ASTM D1945-03	100 ppm
Stickstoff, Argon	N ₂ , Ar	100	ASTM D7649-10	5 ppm
Kohlendioxid	CO ₂	2 ppm	ASTM D7649-10, ASTM D7653-10	0,1 ppm
Kohlenmonoxid	CO	0,2 ppm	ASTM D7653-10	0,01 ppm
Schwefel gesamt		0,004 ppm	ASTM D7652-11	0,00002 ppm
Formaldehyd	HCHO	0,01 ppm	ASTM D7653-10	0,01 ppm
Ameisensäure	HCOOH	0,2 ppm	ASTM D7550-09, ASTM D7653-10	0,02 ppm
Ammoniak	NH ₃	0,1 ppm	ASTM D7653-10	0,02 ppm
Halogenierte, gesamt		0,05 ppm	(Work Item 23815)	0,01 ppm
Partikelkonzentration		1 mg/kg	ASTM D7650-10, ASTM D7651-10	0,005 mg/kg

Was sind die verschiedenen Wasserstoffquellen und wie unterscheiden sich die Messungen?

Der meiste Wasserstoff wird aus Erdgas durch Dampfreformierung von Methan hergestellt – dies wird als „grauer“ Wasserstoff bezeichnet. Der Nachteil ist hier, dass als Nebenprodukt bei der Zerlegung von Methan – CH₄ – in seine Moleküle eine grosse Menge an Kohlendioxid erzeugt wird.

Da Erdgas aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffgasen und -flüssigkeiten sowie anderen Verunreinigungen besteht, entstehen bei diesem Verfahren der Wasserstoffherstellung auch einige hochgiftige Schadstoffe wie z. B. Schwefeldioxid und Formaldehyd.

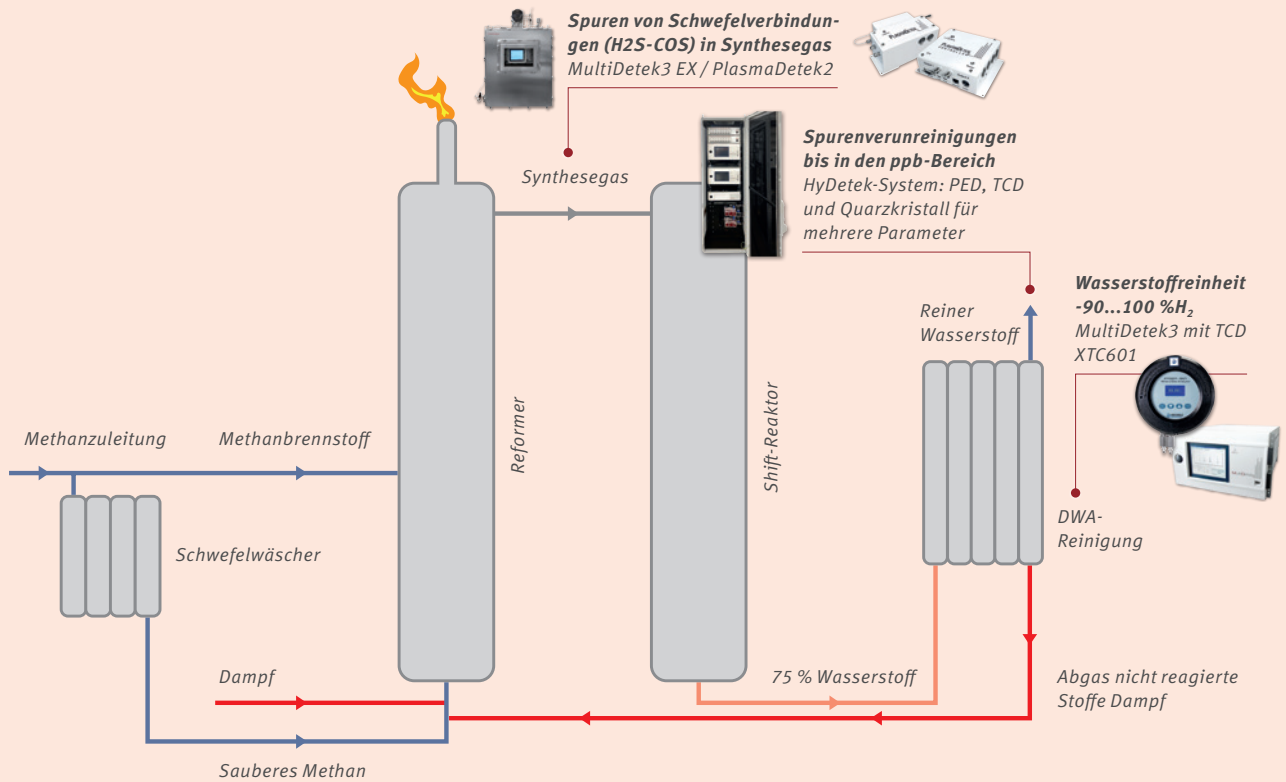
„Grüner“ Wasserstoff wird mit elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen (Wind-, Sonnenstrom usw.) für die Elektrolyse von Wasser erzeugt. Dabei wird H₂O in Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle zerlegt.

Obwohl die Elektrolyse ein sauberer Prozess ist und dabei keine gefährlichen Schadstoffe entstehen, ist sie teurer als die Verarbeitung von Erdgas. Trotz dieser Schwachpunkte ist Wasserstoff aus Erdgas immer noch eine umweltfreundlichere Option als die Nutzung von Erdgas als Kraftstoff, da das Kohlendioxid direkt bei seiner Entstehung in den Verarbeitungsanlagen abgeschieden werden kann.

Aus diesen beiden Gründen wird grauer Wasserstoff in der Versorgung noch einige Zeit vorherrschend bleiben. Der für die Gewinnung von Wasserstoff aus Erdgas genutzte Dampfreformierungsprozess eignet sich auch für Biomethan. Er hat den Vorteil, dass weniger schädliche Nebenprodukte entstehen und dass er am Produktionsstandort durchgeführt werden kann.

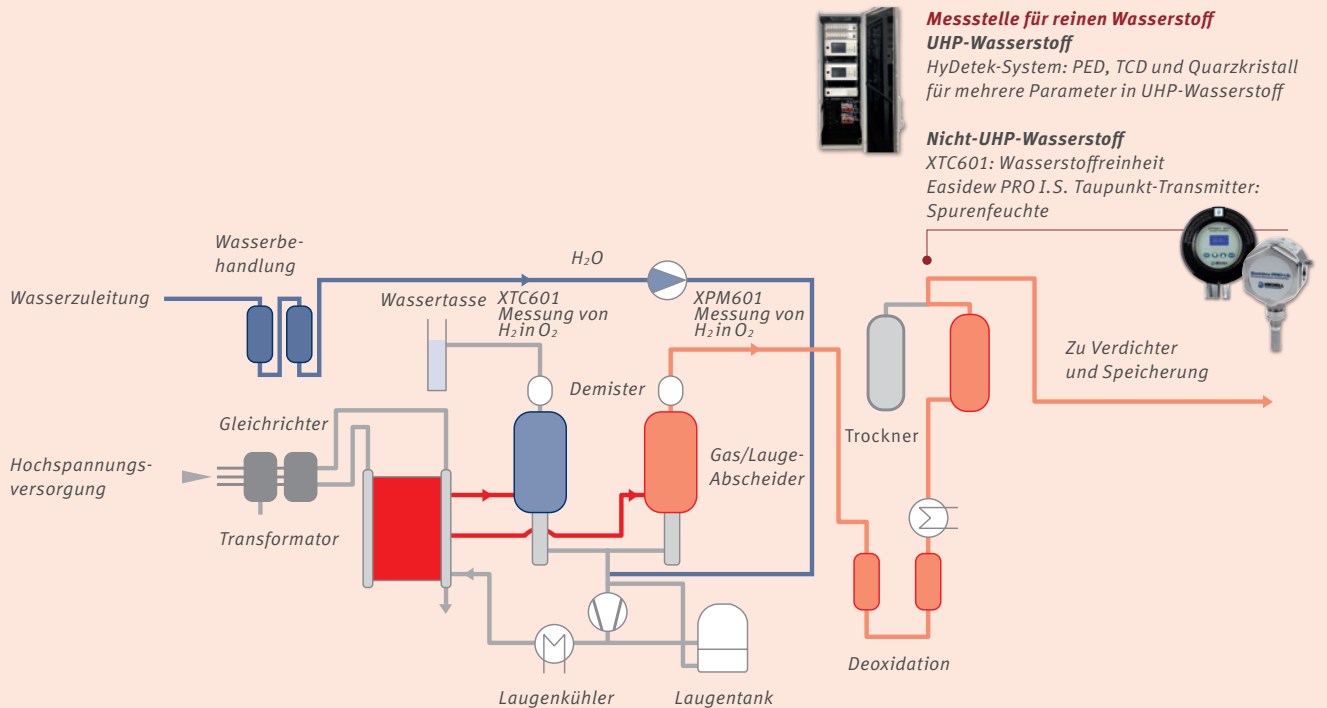
Messstellen für die Biogasreformierung sind gleich wie bei der Erdgasreformierung und werden in dem umseitigen Diagramm dargestellt.

Für die Dampfreformierung von Methan empfohlene Analysatoren und Messstellen von Verunreinigungen



Dieses vereinfachte Diagramm zeigt die wichtigsten Messstellen für Wasserstoffreinheit im Dampfreformierungsprozess von Methan.

Empfohlene Analysatoren und Messstellen für die Messung der Reinheit von durch Elektrolyse von Wasser erzeugtem Wasserstoff



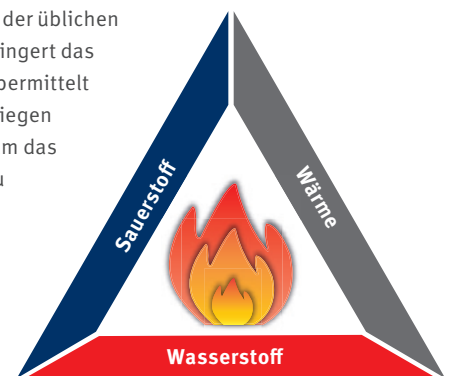
Dieses vereinfachte Diagramm zeigt die wichtigsten Messstellen für Verunreinigungen und Wasserstoffreinheit bei der Elektrolyse von Wasser.

Übersicht zur Produktauswahl

Prozess	Zweck der Messung	Bereich	Gemessenes Gas/ Hintergrundgas	Empfohlene Produkte
Umwandlung von Erdgas in Synthesegas	Bestimmen der Synthesegas-Zusammensetzung und der verschiedenen Verunreinigungen	H ₂ S und COS im niedrigen ppm/ppb-Bereich	Spuren von H ₂ S-, COS-Schwefelverbindungen im Synthesegas (H ₂ , CO ₂ , CO)	<ul style="list-style-type: none"> MultiDetek3 EX PlasmaDetek2 HyDetek-System
Reinigung durch Druckwechseladsorption (DWA)	Bestätigen der Reinheit des erzeugten Wasserstoffs	90 – 100 % für reines H ₂	Reines H ₂	<ul style="list-style-type: none"> XTC601 (bis zu 99 %) MultiDetek3 (UHP-Wasserstoff) HyDetek-System
Spurenverunreinigungen bis in den ppb-Bereich	Abschliessende Bestätigung der H ₂ -Reinheit	ppb-Werte für Spurenverunreinigungen	N ₂ , Ar, He, O ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , NMHC, Schwefel, Formaldehyd, Ammoniak, halogenierte Ameisensäure und H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> HyDetek-System
Messstelle für reinen Wasserstoff: UHP H ₂	Bestimmen der Reinheit des Wasserstoffs	99 – 100 %H ₂	Reiner Wasserstoff	<ul style="list-style-type: none"> HyDetek-System mit Wärmeleitfähigkeit-Detektor
Messstelle für reinen Wasserstoff: Nicht-UHP H ₂	Bestimmen der Reinheit des Wasserstoffs	99 – 100 %H ₂	Reiner Wasserstoff	<ul style="list-style-type: none"> XTC601 für ATEX XTC501 für GP
Spurenverunreinigungen in UHP H ₂	Analysieren vorhandener Spurenverunreinigungen	Werte im Sub-ppb-Bereich	Ar, O ₂ , N ₂ , H ₂ O in reinem H ₂	<ul style="list-style-type: none"> HyDetek QMA401/QMA601
Spurenfeuchte in nicht-UHP H ₂	Sicherstellen der Reinheit des erzeugten H ₂	Werte im niedrigen ppb-Bereich	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> Easidew PRO I.S.

Wasserstoff aus Elektrolyse: Reinheits- und Sicherheitserwägungen

Ebenso wie Messungen der Gesamtqualität des Wasserstoffs mittels Gaschromatograph entspricht es der üblichen Praxis, Feuchte und Sauerstoffgehalt im Wasserstoff mittels Online-Messung zu bestimmen. Dies verringert das Risiko, womöglich eine gesamte Charge zu verlieren, da Echtzeitdaten an das Überwachungssystem übermittelt werden. Bei der Elektrolyse können gefährliche Gasgemische auftreten. Die Zündgrenzen von H₂ in O₂ liegen zwischen 4...94 %H₂ bei Atmosphärendruck. Deshalb müssen Sicherheitsprotokolle vorhanden sein, um das Risiko für Bediener und die Anlage zu reduzieren. Der erste Schritt besteht darin, O₂ im erzeugten H₂ zu überwachen, aber auch umgekehrt: H₂ im erzeugten O₂. Dies erfolgt zusätzlich zur Qualitätsmessung. Der zweite Schritt besteht in der aktiven Risikoreduzierung. Falls sich die Konzentrationswerte einem entzündlichen Gemisch nähern, versucht die Anlage, das Gemisch auf einen sichereren Wert zu verdünnen. Der letzte Schritt wäre eine erzwungene Abschaltung, eine kostspielige, aber manchmal notwendige Massnahme. Eine engere Überwachung des Prozesses mit zuverlässigen Messgeräten lässt weniger Sicherheitsspielräume in diesen beiden Schritten und ermöglicht längere Anlagenlaufzeiten. Mit Analytoren und Systemen, die über eine SIL-geignet (Safety Integrity Level) verfügen, können Anlagen effizient und ohne Sicherheitsbedenken betrieben werden.



Zusammenhang zwischen Wasserstoff und Brandgefahr

Messungen für die Sicherheit

Michell XPM601 Paramagnetischer Sauerstoff-Analysator für die Wasserstoffproduktion

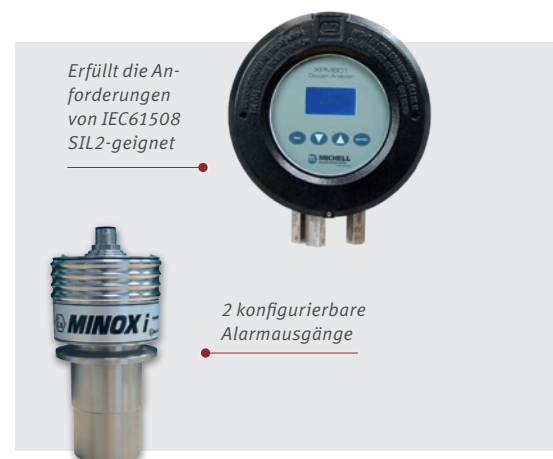
Der für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen zertifizierte Sauerstoffanalysator XPM601 ist speziell für die Überwachung des Sauerstoffgehalts in der durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffanalyse konzipiert.

- ATEX-, IECEx-, UKCA- und cQPSus-zertifiziert
- Messbereich von 0 bis 5 % O₂ in H₂

Ntron Minox-i – eigensicherer Sauerstoff-Transmitter

Hoch zuverlässiger, kostengünstiger schleifengespeister Zweileiter-Transmitter mit IECEx/ATEX-Zulassung.

- Messbereich: 0 – 25 %
- Elektrochemische Sensortechnik



Erfüllt die Anforderungen von IEC61508 SIL2-geignet

2 konfigurierbare Alarmausgänge

Spurenverunreinigungen in Wasserstoff

LDetek MultiDetek3 – Modularer Prozess-Gaschromatograph

Dieser kompakte Gaschromatograph vereint die Funktionalität von zwei GCs in einem und kann Online-Messungen von Feuchtigkeit und O₂ durchführen.

- Spurenmessungen im Sub-ppb-Bereich
- Ein Analysator für die Messung mehrerer Verunreinigungen
- Temperaturgesteuert, um maximale Genauigkeit und Stabilität zu gewährleisten

LDetek PlasmaDetek2 – Plasmaemissionsdetektor für GCs

Mikroprozessorgestütztes Plasmaemissionsdetektor-System mit intelligenten, anpassbaren Konfigurationsfunktionen. Vereinfacht industrielle Gaschromatographie und macht sie für ein breites Anwendungsspektrum verfügbar.

- Detektor-Komplettlösung, die gängige bestehende Technologien ersetzen kann
- Nachweise vom PPB- bis zum %-Bereich
- Schnelle Installation und Einstellung

LDetek HyDetek System – integriertes Gaschromatographsystem für Wasserstoffreinheit

Komplettsystem zur Messung von Spurenverunreinigungen (ppb/ppm) von N₂, Ar, HeO₂, CH₄, CO, CO₂, NMHC, Schwefel, Formaldehyd, Ammoniak, halogenierter Ameisensäure und Wasser in Wasserstoff.

- Erfüllt UHP-Anforderungen für Wasserstoff in Brennstoffzellen gemäss ISO 14687
- Mehrere Detektoren: auf Wunsch möglich sind PED, TCD und Quarzkristall
- Integriertes ultrahochreines Probenstrom-Selektorsystem (ferngesteuert)

Michell Easidew PRO I.S.– eigensicherer Feuchte-Transmitter

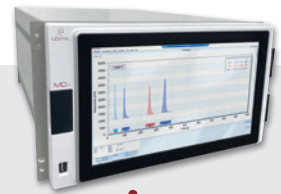
Robuster, eigensicherer Taupunkt-Transmitter für Langzeitstabilität und schnelle Reaktion auf Veränderungen der Feuchte.

- Messbereich -110...20 °Cdp
- Zertifiziert nach ATEX, IECEx, cCSAus, FM, TC TR Ex
- Genauigkeit ±1 °Cdp
- Nenndruck 450 barg

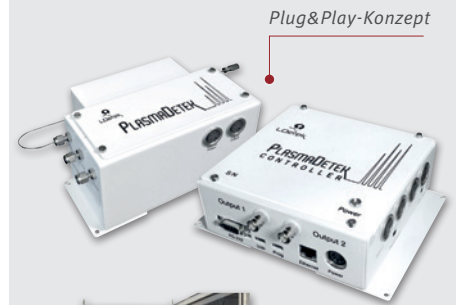
Michell QMA401 und QMA601 – Prozessfeuchte-Analysatoren

Wartungsarmer Spurenfeuchte-Analysator basierend auf Quarzkristall-Sensortechnologie für hochempfindliche und genaue Messungen.

- Schnelle und zuverlässige Messung von 0,1...2000 ppmv
- Genauigkeit von ±0,1 ppmv bei < 1 ppmv und 10 % der Ablesung von 1...2000 ppmv
- Eingebaute Verifizierung des kundenseitigen Prozessgases



Modularer Aufbau für einfache Wartung



Plug&Play-Konzept



Misst alle kritischen Verunreinigen in Wasserstoff

Service-Austauschprogramm verfügbar für einfache Wartung



Intuitive Benutzeroberfläche



IECEx-, ATEX-, TC-TR Ex-zertifiziert (Exd, druckfestes Gehäuse), cQPSus-zertifiziert (Explosionsschutz)



Messungen von reinem Wasserstoff

Michell XTC601 – Binärgas-Analysator zur Wasserstoffüberwachung

Robuster, linearer und stabiler Wärmeleitfähigkeitsanalysator zur Messung von Binärgasgemischen wie Luft in Wasserstoff. Geeignet für Gefahrenbereiche, Zertifizierung für ATEX, IECEx, TC TR Ex und cCSA_{US}. In Version für universellen Einsatz erhältlich.

- Genauigkeit besser als $\pm 1\%$ FullScale
- 90/98 bis 100 % Wasserstoff
- Erfüllt die Anforderungen von IEC61508 SIL2-geignet

LDetek MultiDetek3 EX – Multi-Stream-Gaschromatograph für Gefahrenbereiche

Das kompakte GC-Standardmodell für industrielle Anwendungen MultiDetek3 ist in einem gespülten zertifizierten Edelstahlgehäuse (ATEX-IECEx) untergebracht und kann in Gefahrenbereichen der Zone 1 und Zone 2 eingesetzt werden. Hochgradig anpassungsfähiges System.

- Mehrere Messgeräte und das Probennahmesystem sind in einer Einheit integriert.
- Kann bis zu 3 Detektoren in einem GC kombinieren (PED, TCD, FID, Quarzkristall für H₂O, elektrochemischer Sensor oder Sensor anderer Anbieter)
- Mehrere Messgeräte und das Probennahmesystem sind in einer Einheit integriert. Entwickelt für Multi-Stream-Analysen mit einer Vielzahl von Methoden in ein und demselben Gaschromatographensystem.



Erhältlich mit ATEX und SIL2-Eignung

Explosionsschutz für den Einsatz in Zone 1 und Zone 2



Bild der PEM-Anlage in Bécancour, mit freundlicher Genehmigung von Air Liquide

H₂-Fallbeispiel

Messungen von Spurenverunreinigungen in der grössten PEM-Anlage der Welt

Das HyDetek-System von LDetek wurde für Messungen von Spurenverunreinigungen in Wasserstoff in der grössten Protonenaustauschmembran (PEM)-Elektrolyseanlage der Welt in Bécancour in der kanadischen Provinz Québec ausgewählt. Die PEM-Elektrolyseanlage von Air Liquide mit einer Leistung von 20 MW wird jedes Jahr rund 3.000 Tonnen Wasserstoff erzeugen. Sie wird damit eine entscheidende Rolle bei der Versorgung von Industrie und Verkehr in Nordamerika mit CO₂-armem Wasserstoff spielen.

Das HyDetek-System hat die Aufgabe, Spuren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid in dem in der Anlage erzeugten Wasserstoff nachzuweisen. Für die Messungen von O₂, N₂ und CO₂ im ppb/ppm-Bereich verwendet es den mit den geeigneten selektiven optischen Filtern konfigurierten patentierten Plasmaemissionsdetektor (O₂, N₂ und CO₂ sind die wichtigsten Verunreinigungen, die bei durch Elektrolyse von Wasser erzeugtem Wasserstoff überwacht und gemessen werden müssen). Der Gaschromatograph verwendet Argon als Trägergas, wodurch die Betriebskosten im Vergleich zu mit Helium arbeitenden Geräten um einen Faktor 4 bis 5 gesenkt werden.

Geringerer CO₂-Ausstoss

Nach Schätzungen von Air Liquide wird die neue PEM-Elektrolyseanlage die CO₂-Emissionen im Vergleich zu einer ähnlichen Wasserstoff-Erzeugungsleistung mit Methan-Dampfreformierung um fast 27.000 Tonnen pro Jahr verringern. Dies entspricht den jährlichen Emissionen von 10.000 Autos.



Improving the world, one measurement at a time™

ProcessSensing.com

dwyeromega.com

