

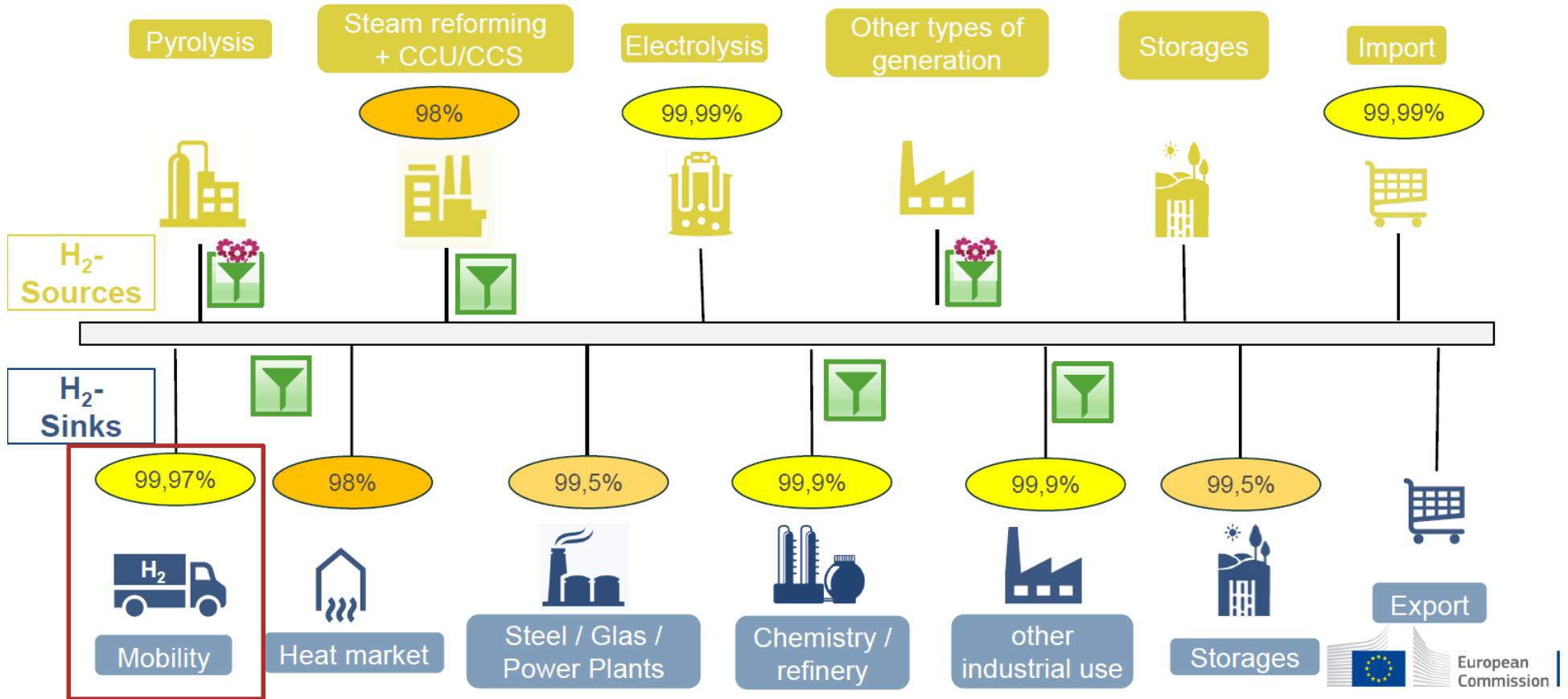
Vergleichbarkeit der Wasserstoffqualitätsanalytik

Matz Dietrich

Gruppenleiter Gasanalytik

Abt.5 Wasserstoffinfrastruktur

Wasserstoffbedarfe unterschiedlicher Sektoren



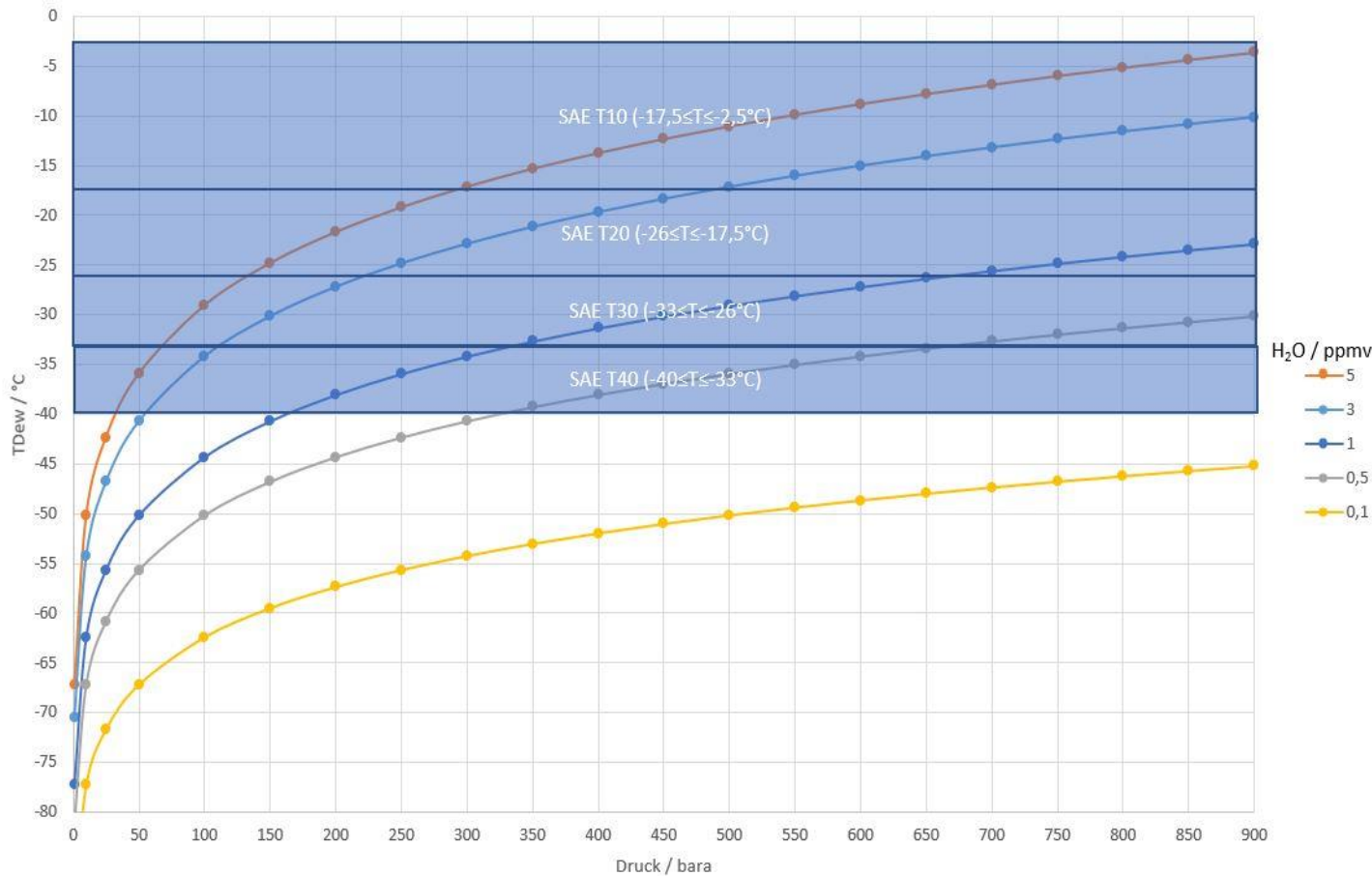
ISO 14687 - Beschaffenheit von Wasserstoff als Kraftstoff

Constituents ^a (assay)	Type I, Type II grade D
Hydrogen fuel index ^b (minimum mole fraction)	99,97 %
Total non-hydrogen gases (maximum)	300 µmol/mol
Maximum concentration of individual contaminants	
Water (H ₂ O) ^c	5 µmol/mol
Hydrocarbons except methane ^d (C1 equivalent)	2 µmol/mol
Methane (CH ₄)	100 µmol/mol
Oxygen (O ₂)	5 µmol/mol
Helium (He)	300 µmol/mol
Nitrogen (N ₂)	300 µmol/mol
Argon (Ar)	300 µmol/mol
Carbon dioxide (CO ₂)	2 µmol/mol
Carbon monoxide (CO) ^e	0,2 µmol/mol
Sulphur compounds ^f (S1 equivalent)	0,004 µmol/mol
Formaldehyde (HCHO) ^g	0,2 µmol/mol
Ammonia (NH ₃)	0,1 µmol/mol
Halogenated compounds ^h (Halogen ion equivalent)	0,05 µmol/mol
Maximum particulate concentration ^h	1 mg/kg
<p>a. For the constituents that are additive, such as hydrocarbons, sulphur compounds and halogenated compounds, and the sum of the constituents shall be less than or equal to the acceptable limit.</p> <p>b. The hydrogen fuel index is determined by subtracting the "total non-hydrogen gases" in this table, expressed in mole percent, from 100 mole percent.</p> <p>c. Higher water content may be considered at HRS' with warmer hydrogen pre-cooling temperatures and lower pressures. The change should be confirmed by the hydrogen quality plan as discussed in ISO 19880-8 to ensure no water condensate can form. The potential temperatures and pressures in the FCV should be taken into account.</p> <p>d. Hydrocarbons except methane include oxygenated organic species. Hydrocarbons except methane which could potentially be in the hydrogen gas should be determined by the hydrogen quality control plan discussed in ISO 19880-8. Hydrocarbons except methane shall be measured on a C1 equivalent (µmol/mol).</p> <p>e. The sum of measured CO and HCHO shall not exceed 0,2 µmol/mol.</p> <p>f. Sulphur compounds which could potentially be in the hydrogen gas (for example, H₂S, COS, CS₂ and mercaptans, which are typically found in natural gas) should be determined by the hydrogen quality control plan discussed in ISO 19880-8. Sulphur compounds shall be measured on a S1 equivalent (µmol/mol).</p> <p>g. Halogenated compounds which could potentially be in the hydrogen gas [for example, hydrogen chloride (HCl) and organic chlorides (R-Cl)] should be determined by the hydrogen quality control plan discussed in ISO 19880-8. Halogenated compounds shall be measured on a halogen ion equivalent (µmol/mol).</p> <p>h. Particulate includes solid and liquid particulates comprises of oil mist. Large particulates can cause issues with vehicle components and should be limited by using filter as specified in ISO 19880-1. No visible oil shall be found in fuel at a nozzle.</p>	

- Spezifikationsgrenze H₂O: 5 ppm
- Fußnote: Bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken kann eine höhere Spezifikationsgrenze in Betracht gezogen werden.
- Kondensation von Wasser verhindern

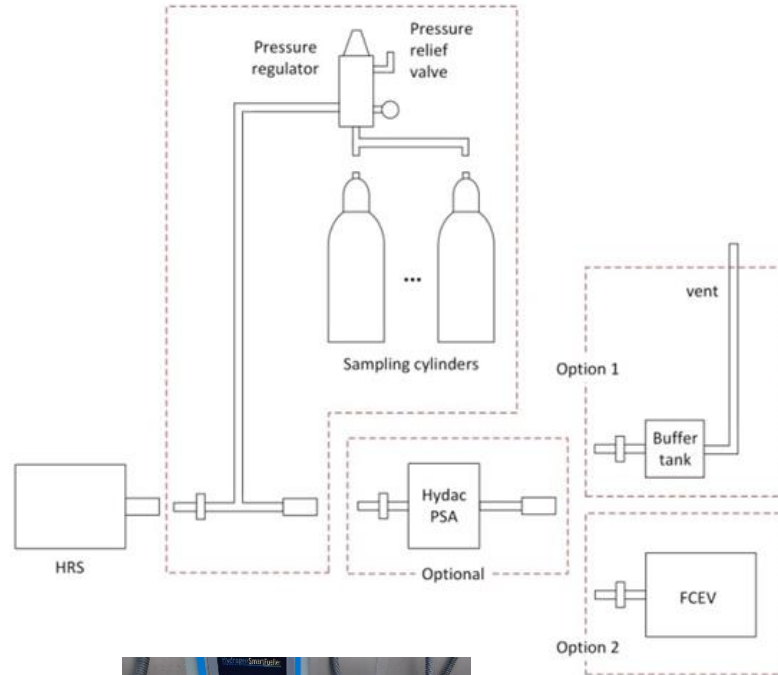
Kondensation von H₂O in Tankstellenumgebung

H₂O-Konzentration im Taupunkt / Vorgekühlte Betankung



- Kondensation von H₂O ist druck- und temperaturabhängig
- Bei SAE-konformer Betankung fällt H₂O bereits bei Anteilen ab 0,5 ppm aus

Probenahme – HySaM Probennahmesystem des ZBT



HYDROGEN QUALITY CONTROL THROUGHOUT EUROPE



ZBT-HyLab – Wasserstofflabor für Messungen gemäß ISO 14687

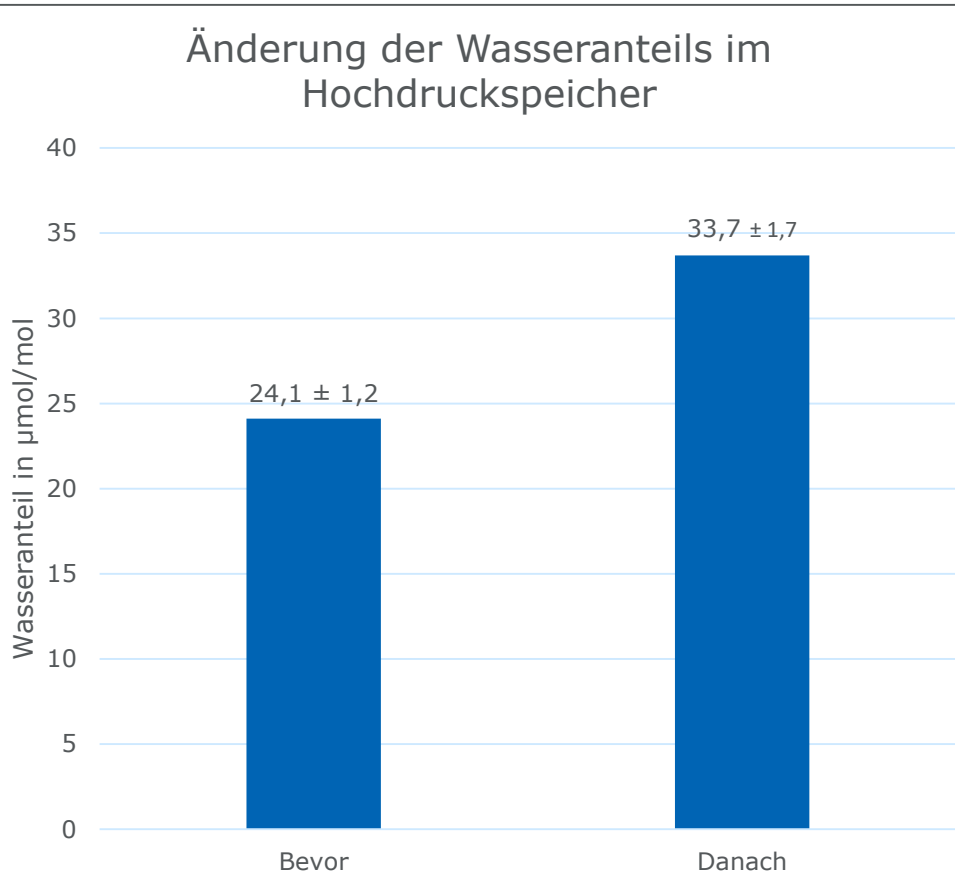


Kontaminant	ISO 14687:2019 EN 17124:2022 [µmol/mol]	Messmethode
Wasser	5	QCM
NMHC	2	GC-PED
Methan	100	GC-PED
Sauerstoff	5	GC-PED
Helium	300	EI-MS
Argon	300	GC-PED
Stickstoff	300	GC-PED
Kohlenstoffdioxid	2	IMR-MS
Kohlenstoffmonoxid	0.2	GC-PED
Ges.-Schwefel	0.004	TD-GC-SCD
Formaldehyd	0.2	IMR-MS
Ameisensäure	0.2	IMR-MS
Ammoniak	0.1	IMR-MS
Ges.-Halogenierte	0.05	IMR-MS

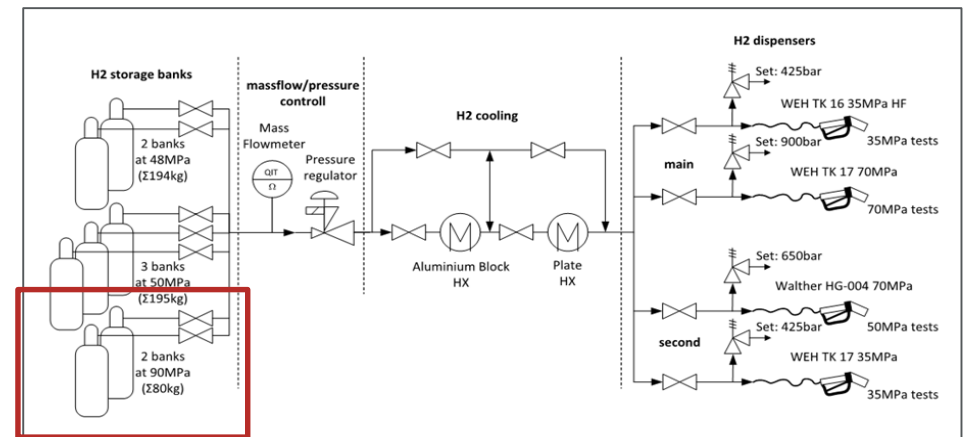
Abb. links: ZBT-HyLab, Tab. rechts: Kontaminanten der ISO 14687 und Messmethoden des ZBT.

Phänomen I: Wasseranteil im Hochdruckspeicher

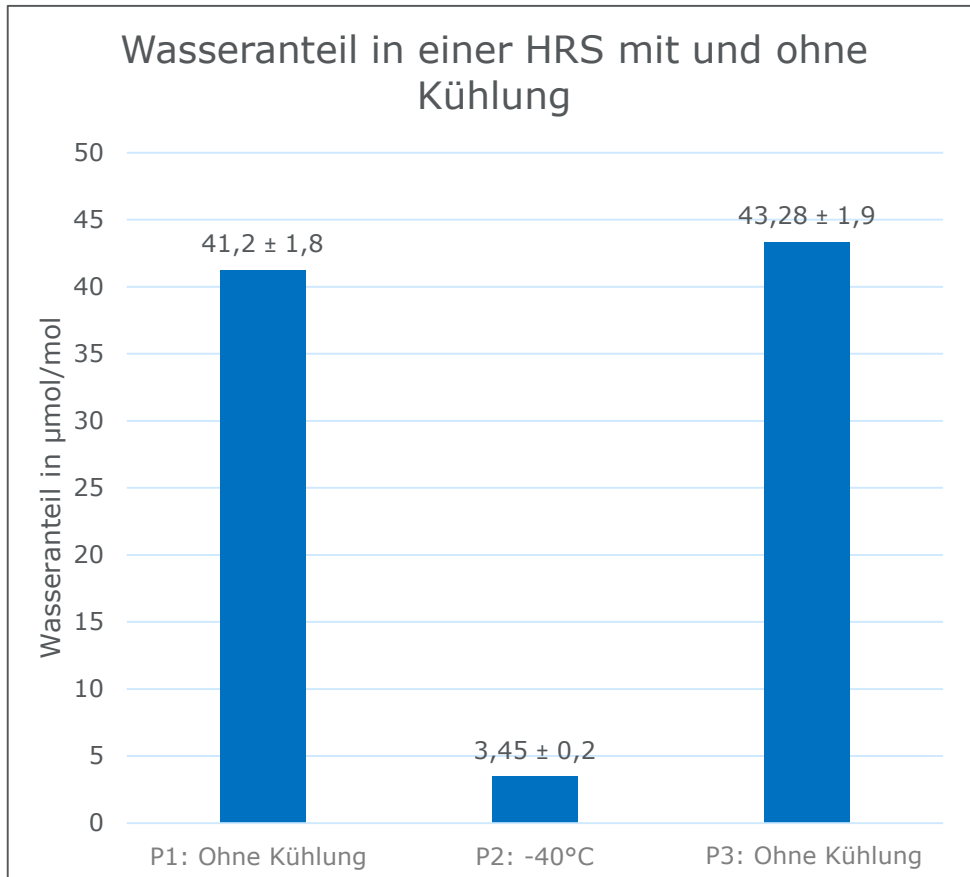
Änderung der Wasseranteils im Hochdruckspeicher



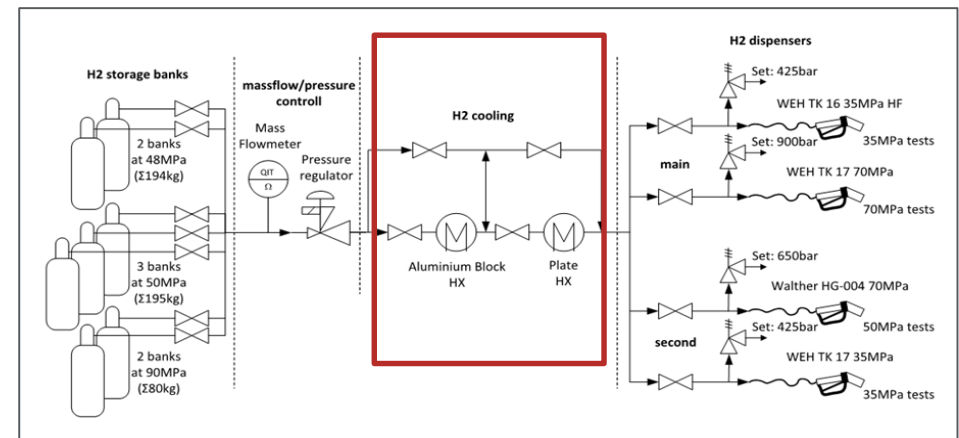
- Back-to-back-Betankungen haben einen signifikanten Einfluss auf den messbaren Wasseranteil
- $p_{(\text{Speicher})}$: 90 MPa
- Proben wurden unmittelbar nacheinander aus der Hochdruckspeicherbank entnommen



Phänomen II: Wasseranteil mit und ohne Vorkühlung



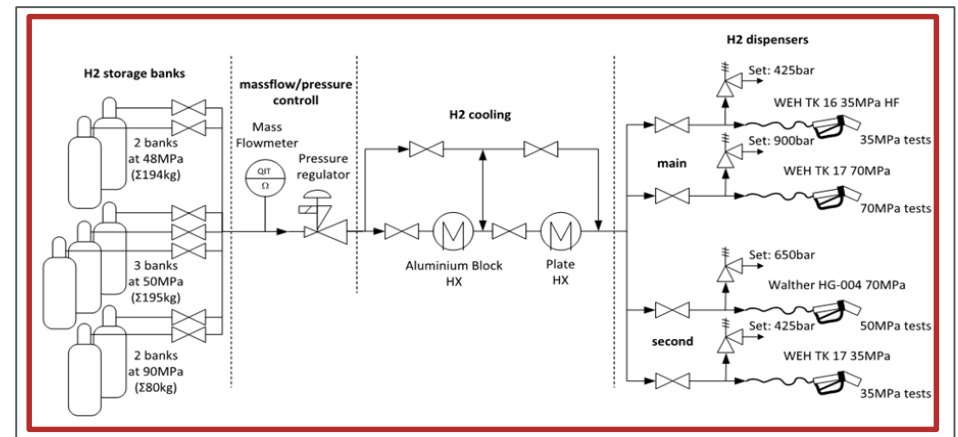
- Die Vorkühlung hat einen signifikanten Einfluss auf die Wasserkonzentration.
- Vorkühltemperatur: T40
- Proben wurden unmittelbar nacheinander gezogen (P1. Ohne Kühlung, P2: -40°C , P3: Ohne Kühlung)



Phänomen III: Heterogene H₂O-Verteilung in HRS

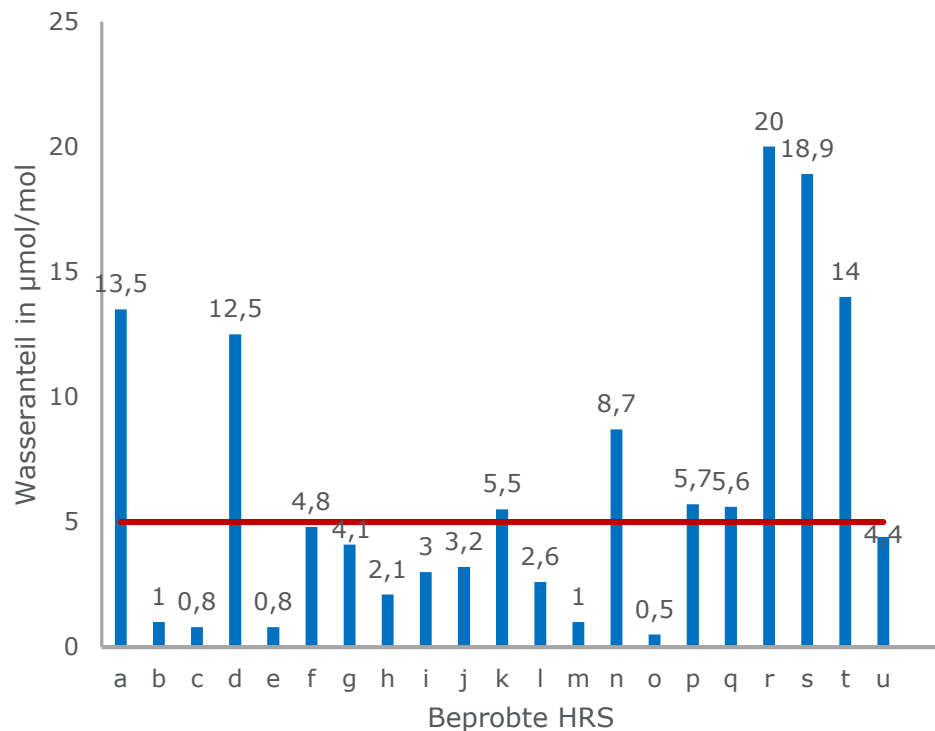


- Im Feld zeigt sich häufig, dass der Wasseranteil im Speicher größer ist als am Abgabepunkt (Nozzle)



Wasseranteil in HRS-Proben

Wasseranteil in HRS-Proben

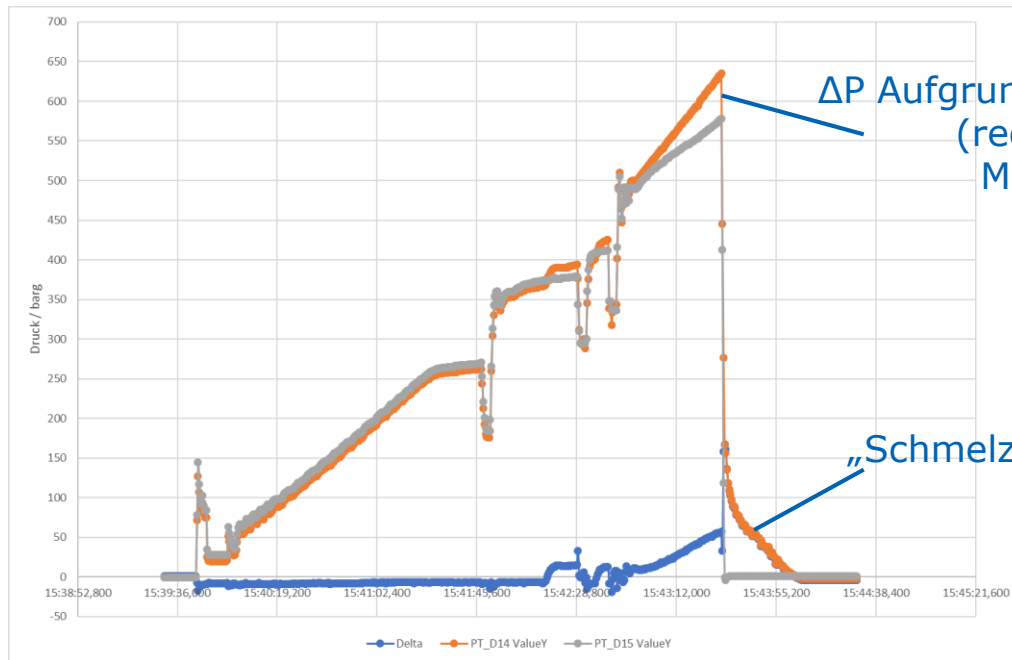


- Im Feld ist der Kontaminant Wasser derjenige mit der (bislang) größten Auftretswahrscheinlichkeit
- In ca. 57% der Fälle ist der H₂O-Anteil oberhalb oder nahe an der Grenze der ISO-Spezifikation (5 ppm)



Einfluss auf Systemkomponenten

Wasserakkumulierung an der Vorkühlung HX und downstream



ΔP Aufgrund von Eisbildung (redundante Messung)

„Schmelzen“

Drucksensor in Dispenserlinie nach Vorkühlung HX



70MPa Dispenser (T40)



Strictly confidential – no passing on to third parties!

HyLab - Projekte

Method validation
Analysis & sampling

Test Campaign
HRS and data base

FC Investigation

EU project **HYDRAITE** (2018-2021)



EU project **MetroHyVe2** (2020-2023)



German **H2Fuel** project (2019-2024)



EU project **HyQuality Europe** (2023-2025)



German project **RingWaBe** (2022-2025)



German-Chinese project **LeBChi** (2023-2025)



EU project **MethHyTrucks** (2023-2026)



Zusammenfassung

- Unterschiedliche Sektor-Bedarfe hinsichtlich der Wasserstoffbeschaffenheit
- H₂O ISO-Spezifikationsgrenze (5 ppm) zu hoch -> Kondensation
- HRS ist ein komplexes thermodynamisches System -> Simulation notwendig (siehe HRS-Modell II)
 - Verhalten von H₂O im Hochdruckspeicher
 - Verhalten von H₂O am Wärmetauscher
 - Heterogene Verteilung von H₂O in Tankstelle
- Problem der Repräsentativität der Probe (ist Spotsampling für H₂O geeignet?)
- Wasser ist eine kritische Komponente für Anlagen und nicht für die Brennstoffzelle
- Maßnahmen für die H₂O-Entfernung in Tankstellen – Welche Technologien sind geeignet?

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Straße 201 / D-47057 Duisburg

Matz Dietrich

Member of Hydrogen Europe Research

+49 203 7598 – 2464 / m.dietrich@zbt.de

WWW.ZBT.DE

Ministerium für Wirtschaft,
Industrie, Klimaschutz und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen



Ministerium für
Kultur und Wissenschaft
des Landes Nordrhein-Westfalen



Supported by: