Leitprojekt
TransHyDE

Aspekte der Gasanalytik im Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Autorinnen und Autoren

Jochen Schütz – DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
Dr. Achim Zajc – Meter-Q Solutions GmbH
Dr. Tobias van Almsick – Open Grid Europe GmbH
Dr. Ulrich Hoefer – Endress + Hauser Digital Solutions (Deutschland) GmbH
Klaus Schick – RMA Rheinau GmbH & Co. KG

Disclaimer

Die Erarbeitung des Positionspapiers erfolgte durch eine ausgewählte Autorenschaft der Projekte „Sichere Infrastruktur“ und „GET H_2 TransHyDE“ aus dem Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE. Die Inhalte der Autorenpublikation wurden unabhängig vom Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt erstellt und spiegeln nicht zwangsläufig die Meinung des gesamten Leitprojekts wider.

Impressum

Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE

cruh**21** GmbH
Erste Brunnenstraße 1
20459 Hamburg

Fraunhofer-Einrichtung für Energieinfrastrukturen und Geothermie IEG
Gulbener Straße 23
03046 Cottbus

Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34-36
45470 Mülheim an der Ruhr

© Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE, 08/2025.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **S. 4**
Tabellenverzeichnis **S. 5**
1 | Einführung **S. 6**
1.1 Zielsetzung dieses Whitepapers S. 7
2 | Geltendes Regelwerk **S. 8**
3 | Mögliche Verunreinigungen **S. 9**
4 | Gasanalytik im Umsetzungsprojekt GET H_2 TransHyDE **S. 10**
4.1 Gasbeschaffenheit S. 10
4.2 Eichamtliche Gasbeschaffenheitsmessung S. 11
4.3 Laborergebnisse S. 12
4.4 Feldtests S. 15
5 | Gasmessung im Forschungsprojekt „Sichere Infrastruktur“ **S. 18**
5.1 Entwicklung eines photoakustischen Wasserstoffreinheitssensors S. 18
5.2 Wasserstoffreinheitsmessung am H_2-Loop S. 1
5.2.1 Abschätzung der Messunsicherheit S. 2
5.2.2 Konstruktion UMG H2-SoS S. 2

Abbildungsverzeichnis

1.1 Struktureller Aufbau der Forschungs- und Umsetzungsprojekte in TransHyDE. 6

4.1 Wasserstofflabor im Brennstofflabor der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT. 12
4.2 Wasserstoff-Prüfstand (Meter-Q Solutions GmbH). 13
4.3 Kalibrierkurven von 97-100 % Wasserstoff und Methan. 14
4.4 Messwerte über 60 Wiederholungsmessungen von 99,9897 % Wasserstoff. 14
4.5 Aufbau des $MGC^{hydrogen}$ für den Feldtest an der Pipeline-Testumgebung am RWE-Standort Lingen. 17

5.1 Messprinzip eines resonanten photoakustischen Gasdetektors. 1
5.2 Konzept (links) und Foto eines Labormusters (rechts) des resonanten photoakustischen Gasanalysators. 2
5.3 Vergleich der Schallgeschwindigkeiten von Wasser- und Stickstoff. 2
5.4 Schallgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration bei zwei Messdrücken. 1
5.5 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur. 1
5.6 Schematischer Aufbau des Messgeräts UMG-SoS-H2. 2
5.7 Messanordnung im Rohr Baugruppe F30 der H_2 Prüfanlage. 3
5.8 Befüll- und Entleerungseinrichtung für Tests mit verschiedenen Gasen. 3

Tabellenverzeichnis

2.1 Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff (5. Gasfamilie) [1]. 8

4.1 Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff nach DIN EN 17124 [3] 11
4.2 Nachweisgrenzen (NWG) des Massenspektrometers (gem. Hersteller). 13
4.3 Komponenten und Messbereiche für die Wasserstoffqualitätsmessung. 14
4.4 Prüfgase für die Kalibrierung des $MGC^{hydrogen}$. 14
4.5 Vergleich Herstellerzertifikat mit VSL-Zertifikat. 15
4.6 Ergebnisse der Analysen der zertifizierten Gase mit der Kalibrierung gem. Herstellerzertifikat. 15

5.1 Geplante Spezifikation des photoakustischen Sensors (Prototyp). 1

1

Einführung

Im Rahmen der Technologieplattform TransHyDE werden eine Vielzahl an Fragestellungen zum Hochlauf der Wasserstoffwirtschaft in Deutschland untersucht. Hierzu zählen infrastrukturelle und betriebstechnische Aspekte, die höchste Relevanz für den sukzessiven Aufbau einer sicheren und verlässlichen Wasserstoffinfrastruktur im öffentlichen Bereich haben. Zu nennen sind insbesondere sicherheitstechnische Aspekte wie z.B. bei der Umstellung von bestehenden Erdgasleitungen bzw. Verdichteranlagen. Auch wichtige betriebstechnische Aspekte wie die eichrechtlich zugelassene Mengenmessung oder die Überwachung von Gasbeschaffenheitsanforderungen nach dem Transport, sind Gegenstand der Untersuchungen. Da TransHyDE in seiner Struktur in fünf Forschungsprojekte (1-5) und vier Umsetzungsprojekte (A-D) unterteilt ist, werden diese Fragestellungen entsprechend ihren thematischen Schwerpunkten, an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Technologieplattform bearbeitet. In Abbildung 1.1 ist diese Struktur dargestellt.

Dieses Dokument soll vor allem die Fragestellungen im Themenkomplex „Gasanalytik bei Wasserstoffeinspeisung und -transport im Gasnetz“ innerhalb TransHyDE beleuchten und deren Lösungsansätze aufzeigen.

Innerhalb des Forschungsprojekts „Sichere Infrastruktur“

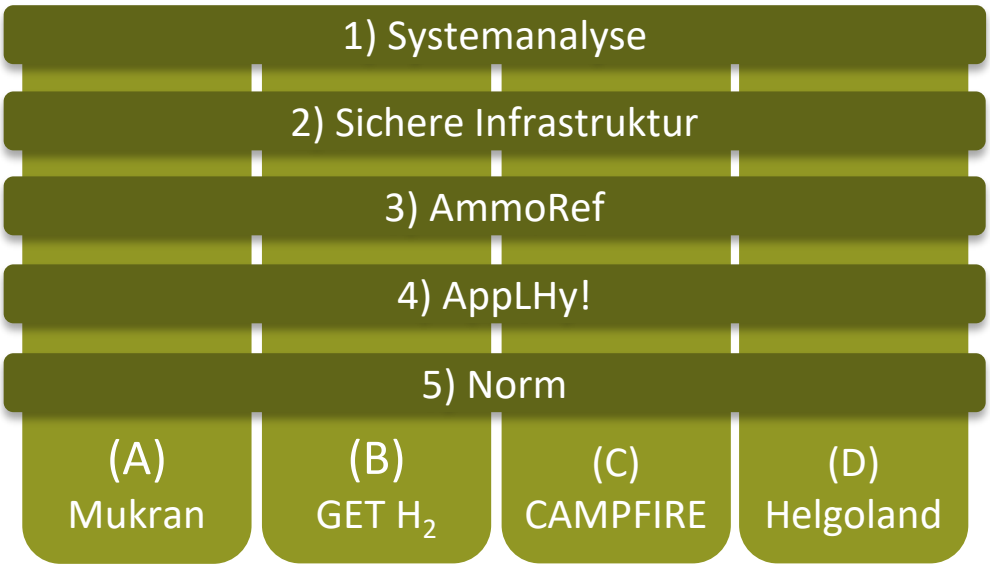


Abbildung 1.1. Struktureller Aufbau der Forschungs- und Umsetzungsprojekte in TransHyDE.

beschäftigen sich Hersteller aus dem Bereich Gasmesstechnik und Forschungseinrichtungen gemeinsam an der Entwicklung neuer Messprinzipien zur online-Gasanalyse. Weiterhin werden bereits etablierte Methoden und Geräte weiterentwickelt und für die Verwendung mit Wasserstoff angepasst. Dies umfasst z.B. die sensorische Detektion ausgewählter Verunreinigungen in Wasserstoff, aber auch die Detektion von Wasserstoff bei der zur Leckagedetektion.

Im Umsetzungsprojekt GET H_2 TransHyDE richtet sich der Fokus der Forschungsaktivität auf die vollumfängliche Gasanalytik von Wasserstoff bei der öffentlichen Gasversorgung und die Bestimmung sämtlicher normativ reglementierten Gasbegleit- und Spurenstoffen. Neben Erkenntnissen zur Erzeugung, Einspeisung und Transport von Wasserstoff, soll die Arbeit in diesem Umsetzungsprojekt auch eine eichamtliche Gasbeschaffenheitsanalyse entwickeln. Diese ist besonders für die energetische Abrechnung der zukünftigen Wasserstoffwirtschaft essentiell.

1.1. Zielsetzung dieses Whitepapers

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung von Wasserstoff wird in der zukünftigen Wasserstoffwirtschaft eine zentrale Rolle einnehmen. Entlang der gesamten Prozesskette, von der Erzeugung bis zur Endanwendung wird eine sichere Bestimmung der Gasqualität überaus wichtig. Bei der H_2-Erzeugung zunächst um die technischen Prozesse bei der Herstellung zu überwachen. Bei Ein- und Ausspeisung in ein Gasnetz oder Speicher, beim leitungsgebundenen Transport und bei der Abgabe als Kraftstoff an der Tankstelle, um die Einhaltung aller normativen Anforderungen zu überprüfen. Ebenso muss eine gesetzeskonforme und eichamtlich zugelassene Messmethode sicherstellen, dass eine energetische Abrechnung ebenso möglich ist, wie sie in der Erdgaswelt seit vielen Jahrzehnten existiert.

2

Geltendes Regelwerk

Die Gasbeschaffenheit bei Einspeisung in ein öffentliches Gasnetz wird durch das DVGW-Regelwerk festgelegt. Im DVGW-Arbeitsblatt G 260 wird Wasserstoff in der 5. Gasfamilie aufgeführt und in zwei Qualitätsstufen (Gruppen) klassifiziert. Dabei ist die Gasqualität der Gruppe A für die netzgebundene öffentliche Gasversorgung festgelegt. Die Zusammensetzung ihrer Gasbegleitstoffe und nicht Wasserstoffgase ergibt sich in Anlehnung an die des bisherigen Erdgas H. Die Gruppe D hingegen entspricht der (Kraftstoff-)Qualität die für eine Verwendung mit PEM-Brennstoffzellen(-Fahrzeugen) und ist nicht für die netzgebundene Verteilung gedacht. Diese Gruppe wurde in das DVGW-Regelwerk übernommen und entspricht der Gruppe D aus der DIN EN 17124 – „Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssicherung für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs - Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge“. In Tabelle 2.1 sind beide Gruppen DVGW-Arbeitsblatt G 260 dargestellt.

Tabelle 2.1. Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff (5. Gasfamilie) [1].

Bezeichnung	Grenzwerte Gruppe A siehe auch 2. Gasfamilie (Gruppe H)	Grenzwerte Gruppe D gemäß DIN EN 17124
Wasserstoff	≥ 98 Mol-%	≥ 99,97 Mol-%
Wasser	200 mg/m³ (MOP ≤ 10 bar) 50 mg/m³ (MOP > 10 bar)	5 µmol/mol
KW-Kondensationspunkt	-2 bei 1 ≤ p ≤ 70 bar in °C	-
Sauerstoff	H-Gasnetzen: 1 Mol-% Hochdrucknetze (MOP ≥ 16 bar): 0,001 Mol-% (gleitend, 24h-Mittelwert, nur bei Gasspeicher)	5 µmol/mol
Kohlenstoffmonoxid	0,1 Mol-%	0,2 µmol/mol
Gesamt-S	10 mg/m³	0,004 µmol/mol
Ammoniak	10 mg/m³	0,1 µmol/mol
Halogenierte Bestandteile	≤ 0,05 µmol/mol	0,05 µmol/mol
Nebel, Staub, Flüssigkeit	technisch frei	1 mg/kg

3

Mögliche Verunreinigungen

Neben den Verunreinigungen die aus umgestellten Erdgasnetzen in den transportierten Wasserstoff gelangen können, rücken zunehmend auch Gasbegleitstoffe aus der Erzeugung oder einem möglichen Wasserstoffimport in den Fokus der Analytik. Speziell für die Verwendung mit (PEM-)Brennstoffzellenanwendungen sind bestimmte Begleit- und Spurenstoffe kritisch. Exemplarisch sind hierbei Kohlenstoffmonoxid (CO), Ammoniak (NH_3) oder Schwefelverbindungen zu nennen.

Schwefelverbindungen kommen üblicherweise in der Erdgasinfrastruktur vor. Einerseits sind sie Teil der natürlichen Schwefelfracht des Erdgases (z.B. als Schwefelwasserstoff), jedoch werden auch organische Schwefelverbindungen zur Odorierung nachträglich hinzugefügt. Hierbei handelt es sich um Tetrahydrothiophen oder Alkanthiole (Merkaptane). Diese können aus umgestellter Erdgasinfrastruktur in den Wasserstoff über gehen und als Katalysatorgifte irreversible Schädigungen der Brennstoffzellen hervorrufen.

Eine Verunreinigung mit Ammoniak ist z.B. durch die Erzeugung von Wasserstoff mittels NH_3-Cracking denkbar. Diese führt ebenfalls zu einer irreversiblen Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung, indem sie die Protonenleitfähigkeit des Ionomers verringert. NH_3 gelangt in die Membran und reagiert mit Protonen zu NH_4^+-Kationen, die dann an den funktionellen Gruppen des Ionomers absorbieren und diese blockieren. Der Grad der Verschlechterung hängt sowohl von der NH_3-Konzentration als auch von der Expositionszeit ab. Der Leistungsabfall ist ebenfalls auf die Adsorption von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, hierbei werden aktive katalytische Stellen blockiert.

Eine Verunreinigung mit Kohlenstoffmonoxid ist besonders bei der Wasserstofferzeugung mittels Dampfreformierung von Erdgas erwartbar. CO führt ebenfalls zu einer schweren Katalysatorvergiftung, was die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle negativ beeinflusst. Die Vergiftung durch CO spielt auch bei anderen Spurenstoffen eine Rolle. Bei Anwesenheit von CO_2, welches zunächst nur einen Verdünnungseffekt hervorruft und damit die Zellspannung der Brennstoffzelle herabsetzt, kann jedoch auch durch eine katalysierte, umgekehrte Wasser-Gas-Shift Reaktion, CO in der Brennstoffzelle entstehen.

Neben der teilweise sehr aufwändigen und teuren Laboranalytik zur vollumfänglichen Gasbeschaffenheitsanalyse (GET H_2 TransHyDE), werden im Forschungsprojekt „Sichere Infrastruktur“ Neu- bzw. Weiterentwicklungen zu kostengünstigen Sensoren untersucht. Diese sollen vor allem an verschiedenen Punkten der Wertschöpfungskette nur wenige „Leitverunreinigungen“ messen und überwachen. Dies könnte an manchen Stellen ausreichend sein und sehr teure Vollanalysen teilweise ersetzen, was sich auf einen zukünftigen Marktpreis von Wasserstoff direkt auswirken kann.

4

Gasanalytik im Umsetzungsprojekt GET H_2 TransHyDE

Im Umsetzungsprojekt „GET H_2 TransHyDE“ widmet sich die DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (DVGW-EBI), zusammen mit der Open Grid Europe GmbH (OGE) und Meter-Q Solutions GmbH (MeterQ), der Gasbeschaffenheitsanalytik von Wasserstoff. Hierbei werden Mess- und Probenahmemethoden zur vollumfänglichen Analyse entwickelt, um die Reinheit von Wasserstoff nach geltendem Regelwerk zu untersuchen. Während der Schwerpunkt bei DVGW-EBI auf der Laboranalytik und der Probenahme liegt, werden von OGE zusätzlich Versuche zu eichfähigen Durchflussmessungen über hochgenau kalibrierte Transfernormale durchgeführt. Dies dient dem Erkenntnisgewinn über das metrologische Verhalten und die Anwendbarkeit verschiedener Gaszählertypen. Als Grundlage für zukünftige Abrechnungsfragen werden die Möglichkeiten zur eichfähigen Gasbeschaffenheitsmessung untersucht und hierzu verschiedene Gerätetypen mit Referenzgasen getestet. MeterQ befasst sich hierzu mit der Weiterentwicklung eines etablierten Messverfahrens zur eichrechtlichen Gasbeschaffenheitsanalytik. Ergebnisse des Vorhabens sollen auch als Datengrundlage für zukünftige, nationale und internationale Normungs- und Regelwerkarbeit genutzt werden.

4.1. Gasbeschaffenheit

Zu wissenschaftlichen Untersuchungen von Aspekten der Gasbeschaffenheit wurde zunächst eine umfassende Laboranalytik zur Bestimmung der Gasbeschaffenheit von Wasserstoff aufgebaut. Hierbei werden verschiedene, normativ geforderte Reinheitsgrade detailliert bestimmt. Exemplarisch sind in diesem Zusammenhang das DVGW-Arbeitsblatt G 260 (5. Gasfamilie; Gruppe A und D), ISO 14687 und DIN EN 17124 zu nennen. [1–3] Die anzuwendenden analytischen Bestimmungsmethoden sind dabei so gut wie möglich auf die in den normativen Anforderungen festgelegten Grenzwerte abgestimmt. Da die Grenzwerte gem. ISO 14687 die Basis derer der DIN EN 17124 bilden, werden diese nicht zusätzlich erwähnt.

Durch den Betrieb einer umgestellten Erdgastransportpipeline sollen mögliche Verunreinigungen und Spurenstoffe, welche in den transportierten Wasserstoff übergehen können, unter realen Bedingungen identifiziert und quantifiziert werden. Weiterhin werden Verunreinigungen bei der lokalen Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse betrachtet, um Erkenntnisse über einen eventuellen Eintrag dieser in die Transportleitung zu erlangen. Da, je nach Applikation, unterschiedliche hohe Reinheitsgrade des Wasserstoffs gefordert sind, soll zunächst bestimmt werden, welche Gasbeschaffenheit beim Transport von Wasserstoff in umgestellten Erdgasleitungen ohne weitere Aufreinigungsschritte grundsätzlich erreicht werden kann. Die Erkenntnisse dieser Arbeiten liefern auch eine Datengrundlage, um an anderer Stelle des Umsetzungsprojekts, geeignete Gasreinigungsverfahren zur Erlangung höherer Reinheitsgrade, zu entwickeln.

Durch die in Tabelle 4.1 exemplarisch genannten hohen Beschaffenheitsanforderungen für PEM-Brennstoffzellenanwendungen (z.B. DVGW-Arbeitsblatt G 260; Gruppe D bzw. DIN EN 17124) ist eine Quantifizierung der Verunreinigungen im Spuren- und Ultraspurenbereich (ppm bis niedrige ppb) nötig. Deshalb sind neben einer sehr präzisen Laboranalytik auch die Anforderungen an die Probenahme sehr hoch und ebenso elementar für eine genaue Charakterisierung der Wasserstoffproben. Daher werden auch Probenahmemethoden entwickelt und angewandt, die eine möglichst fehlerfreie und ganzheitliche Analyse mit sämtlichen relevanten Begleitstoffen mit vertretbarem Aufwand ermöglichen und dabei die sicherheitstechnischen und betrieblichen Anforderungen erfüllen.

Tabelle 4.1. Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff nach DIN EN 17124 [3]

Bestandteil	Einheit	Eigenschaften / Wert
Wasserstoffkraftstoff-Index (minimaler molarer Anteil)	Mol-%	99,97
Nicht-Wasserstoff-Gase gesamt	µmol/mol	300
Maximale Konzentration der einzelnen Verbindungen		
Wasser H_2O	µmol/mol	5
Kohlenwasserstoffe gesamt (THC, außer Methan)	µmol/mol	2
Methan CH_4	µmol/mol	100
Sauerstoff O_2	µmol/mol	5
Helium He	µmol/mol	300
Stickstoff N_2	µmol/mol	300
Argon Ar	µmol/mol	300
Kohlenstoffdioxid CO_2	µmol/mol	2
Kohlenstoffmonoxid CO	µmol/mol	0,2
Schwefelverbindungen gesamt auf H_2S-Basis	µmol/mol	0,004
Formaldehyd HCHO	µmol/mol	0,2
Methansäure HCOOH	µmol/mol	0,2
Ammoniak NH_3	µmol/mol	0,1
Halogenierte Verbindungen (Halogenionen-Basis)	µmol/mol	0,05
Maximale Schwebstoffteilchen-Konzentration	µmol/mol	1

Zur Analytik des Wasserstoffs der Gruppe D wurden bei DVGW-EBI und OGE jeweils spezielle Wasserstofflabore aufgebaut. Vor allem die Vollanalyse von Wasserstoff der Gruppe D erfordert einen immensen finanziellen, apparativen und infrastrukturellen Aufwand. Beide Labore sind hierzu u.a. mit einem, speziell für diese Analysenaufgabe entwickelten, Massenspektrometer ausgestattet (Abbildung 4.1). Es verfügt über zwei Analyselinien die simultan alle normativ geforderten Verunreinigungen messen können. Während eine Analysenlinie die Permanentgase (N_2, Ar, He) mittels

Abbildung 4.1. Wasserstofflabor im Brennstofflabor der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT.

Elektronenstoßionisation-Massenspektroskopie (EI-MS) misst, werden in der zweiten Analysenlinie die restlichen Komponenten mittels Ionenmolekülreaktion-Massenspektroskopie (IMR-MS) analysiert. Speziell die IMR-Linie ermöglicht durch ihre verschiedenen, chemischen Ionisationsreagenzien eine sehr hohe Selektivität und extrem niedrige Nachweisgrenzen. In Tabelle 4.2 sind die Nachweisgrenzen der Analyten gem. Herstellerangaben aufgelistet. Die Anforderungen an die Laborinfrastruktur sind extrem hoch, da manche Spurenstoffe zur Oberflächenadsorption oder gar chemischen Reaktionen mit Bauteilen neigen. Das hat zur Folge, dass alle gasführenden Bauteile aufwändig passiviert werden müssen um dies zu verhindern. Andernfalls würden diese Spurenstoffe (z.B. Schwefelkomponenten) nicht, oder nur in verringerter Konzentration ins Messgerät gelangen und einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis darstellen.

Neben der massenspektrosopischen Analytik haben die Labore ebenso die klassischen gasanalytischen Techniken (z.B. Gaschromatographie) für die Bestimmung von Wasserstoff weiterentwickelt als auch unterschiedliche spurenanalytische Spektroskopie (z.B. OFCEAS) in ihr Methodenarsenal aufgenommen. Durch die Kombination der individuellen Vorteile der jeweiligen Methoden, kann eine Überprüfung der Normkonformität von Wasserstoff nach den unterschiedlichen Regelwerken erfolgen.

Durch ihre langjährige Tätigkeit als, durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) akkreditierte, Prüflabore u.a. im Bereich Erdgasanalytik, sind beide Partner hervorragend ausgestattet, um Wasserstoff der Gruppe A zu analysieren. Hierzu wird die bestehende Laborinfrastruktur genutzt, da die normativ geforderten Grenzwerte denen von Erdgas H (DVGW-Arbeitsblatt G 260; 2. Gasfamilie) entsprechen. Vorwiegend werden hierzu gaschromatographische Methoden verwendet, die nur minimal angepasst werden mussten. Der Fokus lag zunächst auf dem Übertrag und Optimierung der Messmethoden und deren Überprüfung mit Modellprüfgasen. Im weiteren Verlauf des Forschungsprojekts wird die Analytik und das Probenahmeverfahren unter realitätsnahen Bedingungen an einer Pipelineumgebung am RWE-Kraftwerksstandort in Lingen intensiv getestet.

4.2. Eichamtliche Gasbeschaffenheitsmessung

Für reinen Wasserstoff als Energieträger schreibt die Technische Richtlinie „Messgeräte für Gas – G 19 Wasserstoff im Gasnetz“ (TR-G 19) regelmäßige Prüfungen der Reinheit vor. [4] Die Prü-

Tabelle 4.2. Nachweisgrenzen (NWG) des Massenspektrometers (gem. Hersteller).

Analyt	NWG	Grenzwerte gem. ISO 14687:2019
Wasserstoff (H_2)	-	99,97 Vol.-%
Verunreinigungen		300 ppm
Gesamtkohlenwasserstoffe	< 0,2 ppm	2 ppm
Methan (CH_4)	< 1,0 ppm	100 ppm
Sauerstoff (O_2)	< 1 ppm	5 ppm
Helium (He)	< 50 ppm	300 ppm
Stickstoff (N_2)	< 70 ppm	300 ppm
Argon (Ar)	< 70 ppm	300 ppm
Kohlenstoffmonoxid (CO)[1]	< 0,2 ppm	0,2 ppm
Kohlenstoffdioxid (CO_2)	< 0,2 ppm	2 ppm
Wasser (H_2O)[2]	< 15 ppm	5 ppm
Gesamtschwefel	< 4 ppb	4 ppb
Schwefelwasserstoff (H_2S)	1 ppb	
Schwefeldioxid (SO_2)	0,9 ppb	
Carbonylsulfid (COS)	0,7 ppb	
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	0,3 ppb	
Methylmercaptan (CH_3SH)	0,3 ppb	
Ethylmercaptan (CH_3CH_2SH)	0,3 ppb	
Formaldehyd (CH_2O)	< 10 ppb	200 ppb
Ameisensäure (CH_2O_2)	< 20 ppb	200 ppb
Ammoniak (NH_3)	3 ppb	100 ppb
Salzsäure (HCl)	< 20 ppb	50 ppb
Chlor (Cl_2)	< 20 ppb	50 ppb
Organische Halogenide (R-X)	< 20 ppb	50 ppb

[1] Die Nachweisgrenze von CO kann durch Kohlenwasserstoffe beeinträchtigt werden
[2] Für tiefere Nachweisgrenzen von H_2O ist ein Zusatzmodul erforderlich

fung kann durch regelmäßige Probennahme und Analyse in einem akkreditierten Labor geschehen. Eine Probennahme soll bei der Inbetriebnahme durchgeführt werden. Danach soll die Probennahme mindestens monatlich, sowie zusätzlich nach An- und Abfahr- sowie Umschaltvorgängen erfolgen. Beträgt die Gasreinheit 99,9 % oder mehr, wird zur Berechnung der Energiemenge der Brennwert des Wasserstoffes aus der DIN EN ISO 6976 unter den entsprechenden Standardbedingungen herangezogen. Liegt die Reinheit unterhalb von 99,9 %, ist der H_2-Anteil kontinuierlich zu messen. Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) muss die verwendete Analysenmethode für geeignet erklären. Die verwendete Messtechnik muss regelmäßig mit metrologisch rückführbaren, zertifizierten Prüfgasen kalibriert werden. Der Brennwert zur Energiemengenbestimmung ist in diesem Fall als Mischbrennwert gemäß der DIN EN ISO 6976 zu berechnen. [5]

Hierzu verfolgt MeterQ den Lösungsansatz, die Reinheitsmessung mittels Micro-Prozessgaschromatographie (MGC) durchzuführen. Die langjährig, erfolgreich eingesetzte Analysenmethode aus der Erdgaswirtschaft soll hierzu auf den Einsatz von Wasserstoff adaptiert werden.

Für die Nutzung von reinem Wasserstoff als Energieträger ist eine Reinheitsmessung potenziell problematisch. Wie bereits beschrieben, muss die Reinheit des Wasserstoffs auf einen Wert von 99,9 % geprüft werden. Die zulässige Fehlergrenze des Wasserstoffanteils wurde hierbei auf 0,05 % (500 ppm) festgelegt. Die TR-G 19 beschreibt detaillierter nur die diskontinuierliche Methode mittels Probenahmeverfahren und anschließender Laboranalyse. Wenn die Reinheit von 99,9 % nicht eingehalten wird, so ist die Richtlinie sehr unkonkret: „Die PTB muss die verwendete Technik für geeignet erklären und die verwendete Messtechnik muss regelmäßig mit rückführbaren, zertifizierten Prüfgasen kalibriert werden."

Die zu überwachenden Schwelle von 99,9 % bedeutet im Umkehrschluss, dass der Wasserstoff eine Gesamtverunreinigung ≤ 0,1 % (1000 ppm) aufweisen darf. Bei elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff sind Verunreinigungen durch Sauerstoff und Stickstoff zu erwarten. Wasserstoff, der aus Reformierungsprozessen gewonnen wird, sind Kohlenwasserstoffe und auch Kohlenstoffdioxid sowie -monoxid als Verunreinigungen möglich. Aus diesen Überlegungen kann man die Komponenten mit den Messbereichen für eine mögliche eichamtliche Bestimmung von Wasserstoff ableiten (Tabelle 4.3).

Der Prozessgaschromatograph (PGC) MGC^{flex} der Meter-Q Solutions GmbH hat bereits seine Leistungsfähigkeit in der Erdgaswirtschaft unter Beweis gestellt. Zur Messung von Wasserstoff wurde dieser weiterentwickelt, zum $MGC^{hydrogen}$. Er basiert auf neuester Nano-Technologie wie der MGC^{flex} und ist in der Lage bei einer Analysenzeit von nur 45 Sekunden die Wasserstoffqualität zu ermitteln. Die neue Technologie erlaubt es den $MGC^{hydrogen}$ kleiner und leichter als herkömmliche Prozessgaschromatographen zu bauen, ermöglicht aber vor allem auch eine schnellere Messung mit höherer Empfindlichkeit (online Spurenmessung im ppm-Bereich) und besserer Trennleistung.

Tabelle 4.3. Komponenten und Messbereiche für die Wasserstoffqualitätsmessung.

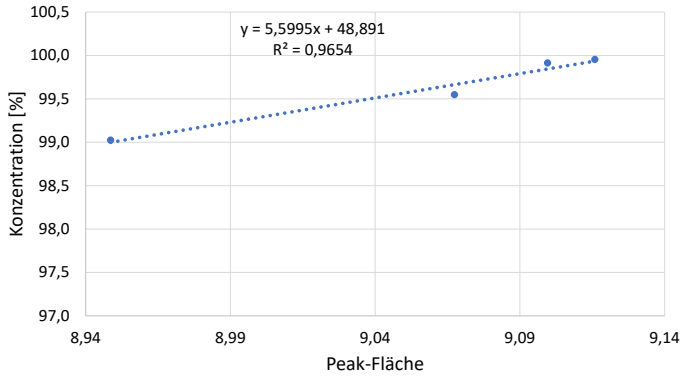
Komponente	Messbereich
Wasserstoff (H_2)	97-100 %
Stickstoff (N_2)	≤ 1.000 ppm
Sauerstoff (O_2)	≤ 1.000 ppm
Kohlenstoffdioxid (CO_2)	≤ 1.000 ppm
Kohlenstoffmonoxid (CO)	≤ 1.000 ppm
Methan (CH_4)	≤ 1.000 ppm
Ethan (C_2H_6)	≤ 1.000 ppm
Propan (C_3H_8)	≤ 1.000 ppm
n-Butan (n-C_4H_{10})	≤ 1.000 ppm
iso-Butan (i-C_4H_{10})	≤ 1.000 ppm

4.3. Laborergebnisse

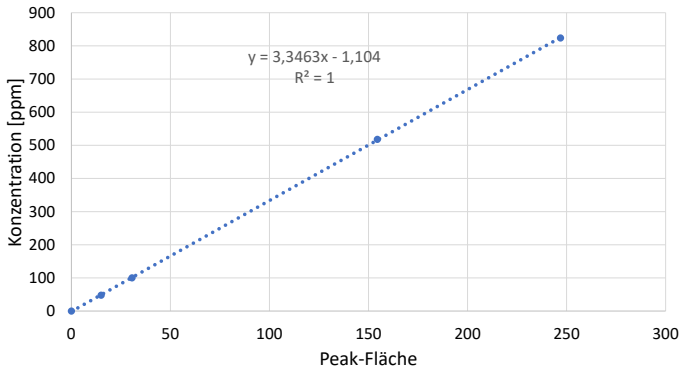
Zunächst musste ein Prüfstand eigens für Wasserstoff errichtet werden, damit die Testmessungen mit den Prüfgasen aus Tabelle 4.3 analysiert werden konnten. Abbildung 4.2 zeigt den Wasserstoff-Prüfstand am Firmenstandort Butzbach. Der $MGC^{hydrogen}$ ist mit 3 PGC-Modulen bestückt. Der Aufbau der PGC-Module ist mit dem zugelassenem MGC^{flex} (Erdgas und Biogas) identisch. Somit ist durch eine einfache Umparametrierung der MGC für Erdgas oder für 100 % Wasserstoff einsetzbar. Dies stellt einen erheblichen Vorteil dar und steigert nochmals die Flexibilität des MGC im Vergleich zu anderen PGC´s.

An den Prüfstand können bis zu 4 Prüfgase gleichzeitig angeschlossen werden, somit ist eine schnelle Umschaltung zwischen den Prüfgasen möglich. Die Probenaufbereitung für die 4 Prüfgase beinhaltet auch eine Spülmöglichkeit, sodass Verschleppungen zwischen den Prüfgasen ausgeschlossen sind, was zu

Abbildung 4.2. Wasserstoff-Prüfstand (Meter-Q Solutions GmbH).



(a) Kalibrierkurve Wasserstoff 97-100 %.



(b) Kalibrierkurve Methan.

Abbildung 4.3. Kalibrierkurven von 97-100 % Wasserstoff und Methan.

einer Verfälschung der Werte der Konzentrationsangaben führen würde.

Nach der Inbetriebnahme des Prüfstands wurde der $MGC^{hydrogen}$ mit den Prüfgasen aus Tabelle 4.4 kalibriert. In den Abbildungen 4.3a und 4.3b sind exemplarisch die Kalibrierkurven für Wasserstoff und Methan dargestellt und zeigen in allen Fällen die Ermittlung der linearen Zusammenhänge.

Um Aussagen über die Messwertstabilität treffen zu können, wurden 60 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Hierbei wurde Wasserstoff mit einer Konzentration von 99,9897 % (Sollwert) analysiert, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Sie zeigen, dass die Messergebnisse der Wiederholungsmessungen sind sehr stabil sind. Um dies grafisch besser darzustellen wurde zusätzlich ein Band mit einer Breite von 40 ppm (0,004 %) eingezeichnet. Die erzielten Messergebnisse liegen konsequent innerhalb des 40 ppm - Bandes. Der Mittelwert aus den 60 Einzelmessungen beträgt 99.9894 % und entspricht somit einer Abweichung von 0,0003 % (3 ppm) zum Sollwert. Die Fehlergrenze von 0,05 % (500 ppm) nach der TR G 19 für Wasserstoff ist damit eingehalten.

Die verwendeten Prüfgase für die Kalibrierung (Tabelle 4.4) sind lediglich mit einem Herstellerzertifikat ausgestattet und sind damit nicht auf nationale Standards rückführbar. Somit

Tabelle 4.4. Prüfgase für die Kalibrierung des $MGC^{hydrogen}$.

Komponente	Prüfgas 1	Prüfgas 2	Prüfgas 3	Prüfgas 4
H_2	99,955 %	99,910 %	99,55 %	99,10 %
N_2	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
O_2	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
CO_2	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
CO	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
CH_4	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
C_2H_6	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
C_3H_8	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
n-C_4H_{10}	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
i-C_4H_{10}	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm

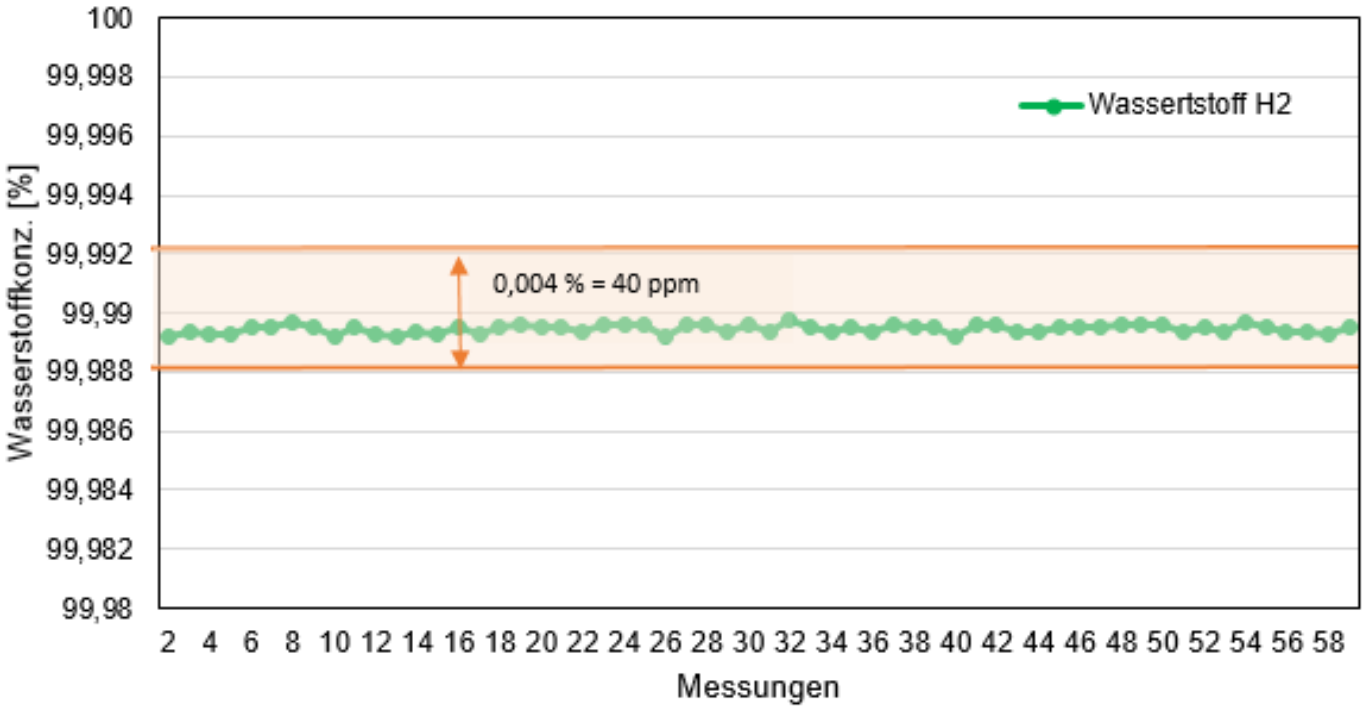


Abbildung 4.4. Messwerte über 60 Wiederholungsmessungen von 99,9897 % Wasserstoff.

entsprechen sie nicht den Anforderungen der Vorgaben der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt für Gebrauchsnormale (Kalibriergase 3. Ordnung) gemäß „PTB-A 7.63“. [6]

Die Prüfgase 1 und 2 (Tabelle 4.4) wurden dem niederländischen Metrologie Institut (VSL – National Metrology Institute) übergeben, um dort die Zertifizierung auf metrologisch rückführbare internationale Standards vorzunehmen. Die Sollwerte und Abweichungen im Vergleich zu den Herstellerzertifikaten und VSL-Zertifikaten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Ebenso sind die absoluten Abweichungen der einzelnen Konzentrationswerte aufgeführt. Diese sind sehr niedrig und zeigt die hohe Qualität der gelieferten Prüfgase des Gaseherstellers.

Anschließend wurden die Konzentrationen der beiden zertifizierten Prüfgase 1 und 2 als zu analysierende Gase verwendet. Auch diese Messergebnisse (Tabelle 5.1) zeigen sehr geringe absolute Abweichungen. Die Fehlergrenze von 0,05 % (500 ppm) für Wasserstoff wurde auch hiermit sicher eingehalten.

Die jeweiligen Messergebnisse zeigen deutlich, dass die geforderten Grenzwerte nach DVGW-Arbeitsblatt G 260 (Gruppe A), damit der Mindestgehalt an Wasserstoff von 98 % und die restlichen Verunreinigungen von 2 % sehr genau bestimmt werden können. Sogar die Überwachung des Wasserstoffschwellenwertes von 99,9 % gemäß TR G19 innerhalb der Fehlergrenze von 0,05 % (500 ppm) konnte nachgewiesen werden. Der $MGC^{hydrogen}$ befindet sich bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) zur Prüfung für die Eignung zur Bestimmung von reinem Wasserstoff gemäß TR G19 vom Februar 2023. Darüber hinaus wurde das Gerät zusätzlich durch das nationale Niederländische Metrologieinstitut (VSL) auf Eignung überprüft und zertifiziert.

4.4. Feldtests

Im Rahmen des Umsetzungsprojekts „GET H_2 TransHyDE“ wurde am Kraftwerksstandort der RWE in Lingen eine Pipeline-Testumgebung errichtet und für Tests zur Verfügung gestellt. Der Betrieb der Versuchspipeline erfolgt im sogenannten „Closed Loop“-Verfahren. Hier werden im Rahmen des Projekts intensive Feldtests mit dem $MGC^{hydrogen}$ durchgeführt. Abbildung 4.5 veranschaulicht den schematischen Aufbau des Gasanalysesystems zur Bestimmung der eichamtlichen Gasbeschaffenheit von leitungsgebundenem Wasserstoff. Das zu analysierende Messgas wird hierbei über eine Sonde mit einer Probenrückführung entnommen, dies soll vor allem eine emissionsarme Messung ermöglichen. Das begründet sich einerseits durch die Einhaltung von Sicherheitsaspekten, andererseits durch die Vermeidung von Wasserstoffemissionen im Zusammenhang mit dessen Klimawirkung (THG-Emissionsminderung). In diesen Feldversuchen sollen erste Erfahrungen für eine mögliche Lösung zur eichamtlichen Gasbeschaffenheitsmessung von Wasserstoff gesammelt unter realitätsnahen Bedingungen erprobt werden.

Tabelle 4.5. Vergleich Herstellerzertifikat mit VSL-Zertifikat.

Komponente	Prüfgas 1			Prüfgas 2		
	Herstellerzertifikat	VSL-Zertifikat	Abw. [abs.]	Herstellerzertifikat	VSL-Zertifikat	Abw. [abs.]
H_2	99,9448 %	99,5423 %	2,5 ppm	99,1345 %	99,1397 %	-5,2 ppm
N_2	53,2 ppm	51,6 ppm	1,6 ppm	106,0 ppm	103,2 ppm	2,8 ppm
O_2	49,8 ppm	48,2 ppm	1,6 ppm	98,6 ppm	96,0 ppm	2,3 ppm
CO_2	49,6 ppm	50,2 ppm	-0,6 ppm	101,0 ppm	100,7 ppm	0,3 ppm
CO	50,0 ppm	52,7 ppm	-2,7 ppm	103,0 ppm	102,0 ppm	-1,0 ppm
CH_4	47,8 ppm	48,1 ppm	-0,3 ppm	100,0 ppm	100,3 ppm	-0,3 ppm
C_2H_6	48,9 ppm	49,3 ppm	-0,4 ppm	104,0 ppm	104,2 ppm	-0,2 ppm
C_3H_8	51,4 ppm	51,9 ppm	-0,5 ppm	80,9 ppm	81,2 ppm	-0,3 ppm
n-C_4H_{10}	52,2 ppm	53,0 ppm	-0,8 ppm	85,6 ppm	86,7 ppm	-0,3 ppm
i-C_4H_{10}	52,3 ppm	52,7 ppm	-0,4 ppm	85,6 ppm	86,0 ppm	-0,4 ppm

Tabelle 4.6. Ergebnisse der Analysen der zertifizierten Gase mit der Kalibrierung gem. Herstellerzertifikat.

Komponente	Prüfgas 1			Prüfgas 2		
	Herstellerzertifikat	VSL-Zertifikat	Abw. [abs.]	Herstellerzertifikat	VSL-Zertifikat	Abw. [abs.]
H_2	99,95423 %	99,956982 %	-2,8 %	99,91397 %	99,9158 %	-2,0 %
N_2	51,6 ppm	42,40 ppm	9,2 ppm	103,2 ppm	90,96 ppm	12,2 ppm
O_2	48,2 ppm	40,02 ppm	8,2 ppm	96 ppm	88,88 ppm	7,1 ppm
CO_2	50,2 ppm	49,9 ppm	0,3 ppm	100,7 ppm	100,60 ppm	0,1 ppm
CO	52,7 ppm	43,05 ppm	9,6 ppm	102 ppm	93,02 ppm	9,0 ppm
CH_4	48,1 ppm	50,28 ppm	-2,2 ppm	100,3 ppm	102,62 ppm	-2,3 ppm
C_2H_6	49,3 ppm	47,95 ppm	1,4 ppm	104,2 ppm	103,15 ppm	1,1 ppm
C_3H_8	51,9 ppm	52,99 ppm	-1,1 ppm	81,2 ppm	90,54 ppm	-9,3 ppm
n-C_4H_{10}	53 ppm	51,71 ppm	1,3 ppm	86,7 ppm	85,61 ppm	1,1 ppm
i-C_4H_{10}	52,7 ppm	51,88 ppm	0,8 ppm	86 ppm	86,06 ppm	-0,1 ppm

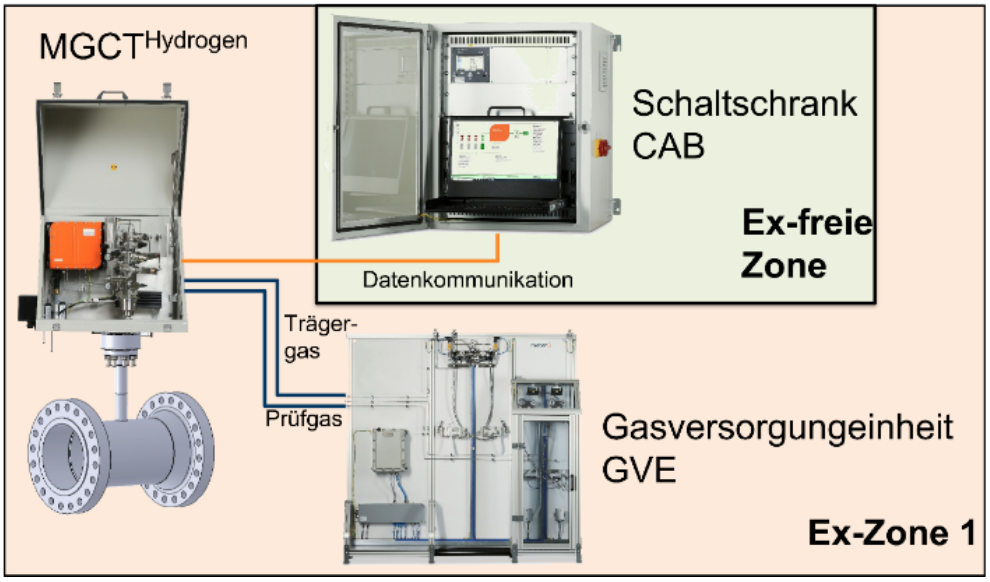


Abbildung 4.5. Aufbau des MGC^{hydrogen} für den Feldtest an der Pipeline-Testumgebung am RWE-Standort Lingen.

5

Gasmessung im Forschungsprojekt „Sichere Infrastruktur“

Im Forschungsprojekt „Sichere Infrastruktur“ widmen sich verschiedene Partner dem Thema Gasmessverfahren für Wasserstoff, jeweils aus Sicht ihres Schwerpunkts. Die meisten Verunreinigungen können mittels gaschromatographischen und spektroskopischen Analyseverfahren quantifiziert werden. Diese sind allerdings teilweise weniger gut zur kontinuierlichen online-Analyse geeignet. Zudem ist die bisherige Messtechnik relativ komplex, teuer und je nach Ausführung sind hier mit Investitionskosten von ca. 200.000 bis 400.000 Euro zu rechnen. Zusätzlich sind die Analysengeräte Personal- und Betriebskosten intensiv. Um kontinuierlich bei der Herstellung von Wasserstoff, der anschließenden Gasaufreinigung oder an bestimmten Punkten eines zukünftigen H_2-Netzes die Wasserstoffreinheit bestimmen zu können, hat sich das Konsortium im TransHyDE Teilprojekt „Sichere Infrastruktur“ zur Aufgabe gemacht, dies durch Neu- bzw. Weiterentwicklungen kostengünstig zu ermöglichen. Durch die Verringerung der Investitionskosten auf z.B. ein Fünftel o.g. Kosten, lassen sich minimale Mehrkosten im Bezug zum Wasserstoffpreis von ca. 0,1 bis 1 % pro kg Wasserstoff realisieren. Zudem könnte es ausreichend sein, an verschiedenen Punkten der Wertschöpfungskette nur wenige Leitverunreinigungen zu messen.

Hierzu widmet sich Endress+Hauser AG der Entwicklung eines Wasserstoffreinheitssensors der auf dem Messprinzip der photoakustischen Spektroskopie (PAS) beruht. Der Sensor soll dazu dienen, Verunreinigungen im Wasserstoff anhand einzelner Leitkomponenten kontinuierlich und hochgenau zu messen. Fraunhofer IPM entwickelt eigensichere Sensoren, sowie selektive Messverfahren basierend auf der Raman-Spektroskopie und Farbumschlagsmaterialien. Die RMA Rheinau misst die Reinheit des Wasserstoffs im Zuge der Eichung von Wasserstoffgasmengenzählern während des Kalibrierungsvorgangs an ihrem H_2-Prüfstand.

5.1. Entwicklung eines photoakustischen Wasserstoffreinheitssensors

Innerhalb des Forschungsprojekts „Sichere Infrastruktur“ werden Technologien entwickelt, mit denen einzelne Leitkomponenten kontinuierlich und hochgenau bestimmt werden können. Zum Beispiel lassen sich Gase mit der photoakustischen Spektroskopie (PAS) sehr genau und selektiv nachweisen. Das grundlegende Messprinzip wurde 1880 von Alexander Graham Bell beschrieben. Wenn die zu untersuchende Gasprobe von einer gepulsten Lichtquelle in einer Messzelle beleuchtet wird, absorbieren die Gasmoleküle das Licht und erwärmen sich dadurch. Bei konstanter Volumengröße der Messzelle wird hierdurch eine Schallwelle mit einer Frequenz erzeugt, die der Modulationsfrequenz der Lichtquelle entspricht. Diese akustischen Wellen bzw. optoakustischen Signale werden an akustische Wandler (z.B. handelsübliche MEMS-Mikrofone) übertragen. Die Signalamplitude korreliert mit der Absorptionsstärke und gibt Aufschluss über die Gaskonzentration in der Messzelle. Basierend auf diesem Messprinzip hat Endress + Hauser den Prototyp eines Wasserstoffreinheitssensors entwickelt. Dieser kann jeweils zwei Fremdgase in Wasserstoff detektieren, neben H_2O auch CO oder NH_3. Um bei einer Leckage keine Zündquelle darzustellen, besitzt der Prototyp eine druckfeste Kapselung. Er ist in der Lage autark und kontinuierlich Messungen durchzuführen. In Abbildung 5.1 ist das Messprinzip eines solchen Gasdetektors dargestellt.

Möchte man einen bestimmten Gasbestandteil in einem Gemisch nachweisen, werden üblicherweise Lichtpulse eines

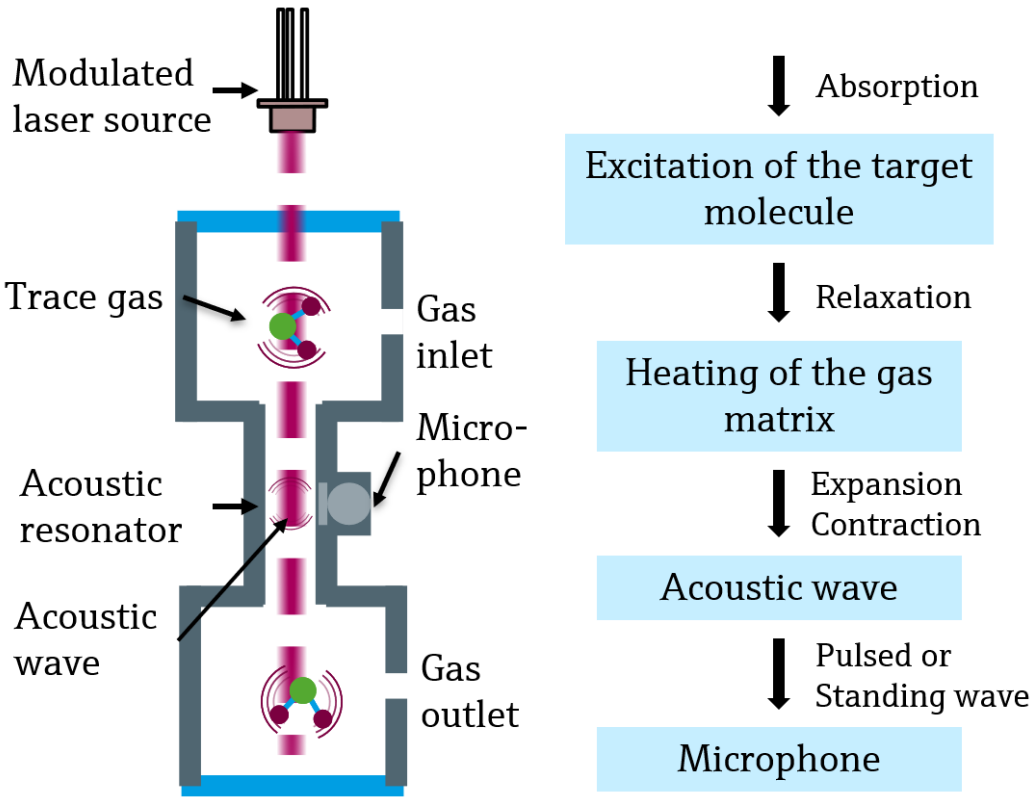


Abbildung 5.1. Messprinzip eines resonanten photoakustischen Gasdetektors.

Lasers verwendet, dessen Frequenz idealerweise nur von dieser Sorte Moleküle absorbiert werden kann. Die in einem Behältnis mit dem Gas von einem Mikrofon gemessenen Schallwellen sind dann umso lauter, je höher dessen Anteil am Gasgemisch ist. Das Verfahren ist zum Beispiel auch für Abgasuntersuchungen oder den Nachweis von Luftschadstoffen einsetzbar. Dabei können etwa Konzentrationen von Methan in Stickstoff von nur zehn Teilen in einer Milliarde nachgewiesen werden.

Durch akustische Resonanz kann die Lautstärke bis um den Faktor 100 (40 dB) gesteigert werden. Aus diesem Grund basiert das Messsystem zum Nachweis von CO in H_2 auf einer resonanten Photoakustikzelle und einem Interbandkaskadenlaser (ICL), der auf der Hauptabsorptionsbande von CO bei 4,6 µm emittiert. Eine gewisse Herausforderung bringt die hohe spezifische Wärmekapazität von Wasserstoff mit sich, da sie den Einfluss von Wandeffekten erhöht, was zu einer Verringerung der akustischen Güte, der Zellkonstante und damit der Sensitivität der photoakustischen Messung führt. Aufgrund des verwendeten Mikrofons sind photoakustische Systeme stets auf extraktive Messverfahren und geringen Gasdruck beschränkt. Abbildung 5.2 zeigt das entwickelte Labormuster sowie dessen konzeptionellen Aufbau und in Tabelle 5.1 sind die geplanten Spezifikationen aufgeführt.

Innerhalb der Projektlaufzeit wird der Sensor im Rahmen von Feldexperimenten bei Partnern des TransHyDE-Konsortiums getestet.

Tabelle 5.1. Geplante Spezifikation des photoakustischen Sensors (Prototyp).

Zielgase	CO, NH_3 und H_2O
Trägergas	Wasserstoff H_2
Messprinzip	Photoakustische Spektroskopie (PAS)
Messbereiche	CO: 0-20 ppm H_2O: 0,05-500 ppm NH_3: 0-20 ppm
Reproduzierbarkeit	CO: ± 6 ppb oder ± 1 % des Messwerts H_2O: ± 25 ppb oder ± 1 % des Messwerts NH_3:± 6 ppb oder ± 1 % des Messwerts
Nachweisgrenze (3σ)	CO: 20 ppb H_2O: 50 ppb NH_3: 20 ppb

5.2. Wasserstoffreinheitsmessung am H_2-Loop

Der H_2-Loop, der Hochdruckprüfstand zur Kalibrierung von Gaszählern mit 100 % Wasserstoff der Firma RMA Rheinau wurde als Kreislaufsystem konzipiert. Der bei der Messung verwendete Wasserstoff wird nach der jeweiligen Nutzung wieder in die Wasserstoffdruckbehälter gepresst, um für weitere Messungen zur Verfügung zu stehen. Zudem wird der H_2-Loop vor jedem Ausbau eines Gaszählers mit Stickstoff gespült. Geringe Verunreinigungen des Wasserstoffs sind im Laufe des Betriebs im Prüfstand nicht auszuschließen. Es ist deshalb notwendig, neben der technischen Einrichtung des Prüfstandes auch die Zusammensetzung des Prüfmediums Wasserstoff zu überwachen. Hierfür hat die RMA Rheinau das Ultraschallmessgerät UMG-H2-SoS entwickelt, welches auf Basis von Schallgeschwindigkeitsmessungen die Reinheit von Wasserstoff bestimmt. Dieses Messprinzip liefert hohe Genauigkeiten, arbeitet nach der Erstkalibrierung stabil und benötigt keine geregelten Nachkalibrierungen, wie dies beispielsweise bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung der Fall ist. Die Qualität der Schallgeschwindigkeitsmessung kann auf Grund der digitalen Signalverarbeitung bei jeder Messung überprüft wer-

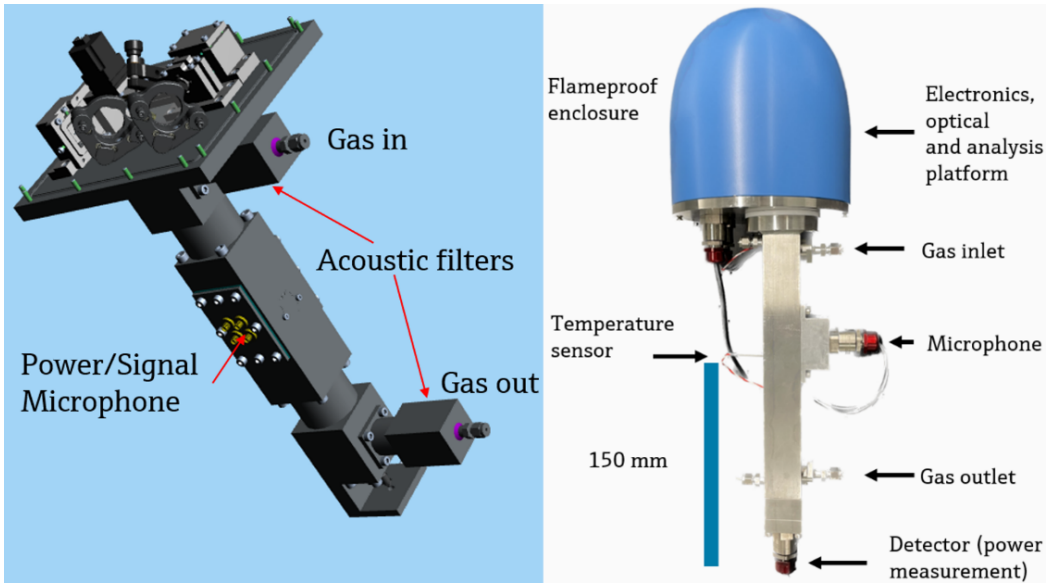


Abbildung 5.2. Konzept (links) und Foto eines Labormusters (rechts) des resonanten photoakustischen Gasanalysators.

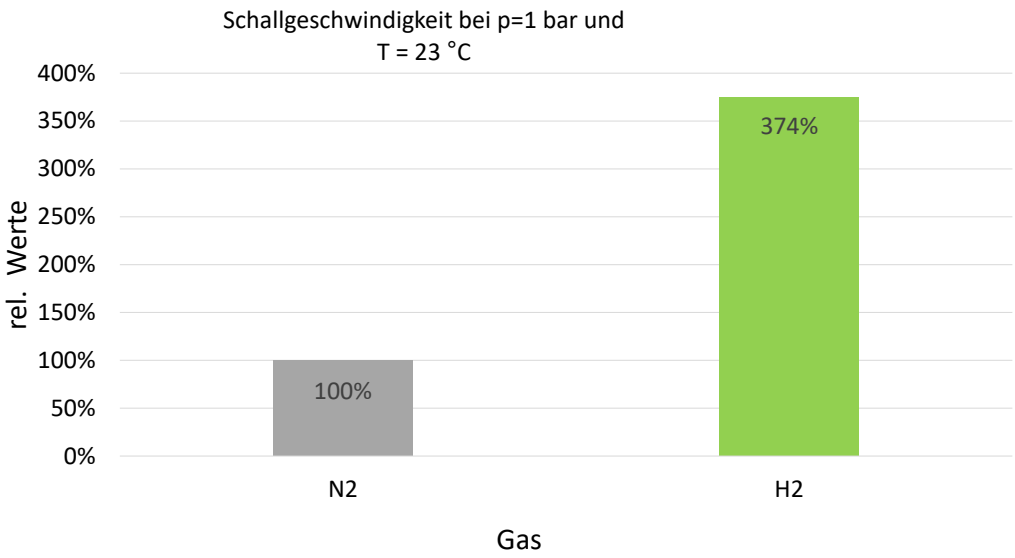


Abbildung 5.3. Vergleich der Schallgeschwindigkeiten von Wasser- und Stickstoff.

den. In Abbildung 5.3 ist der Vergleich der Schallgeschwindigkeiten von Wasser- und Stickstoff dargestellt, dies verdeutlicht die hohe Selektivität der Methode. Somit kann die Gaszusammensetzung über die Schallgeschwindigkeit zuverlässig und genau bestimmt werden.

5.2.1. Abschätzung der Messunsicherheit

In der vorliegenden Analyse werden Randbedingungen und Messgrößen diskutiert, die bei der Bestimmung der Zusammensetzung des binären Gases, bestehend aus Wasserstoff und geringen Stickstoffanteilen berücksichtigt werden müssen. Die Verunreinigung durch Stickstoff entsteht durch Spülvorgänge in der Anlage beim Zählerwechsel. Dieser wird nur in geringen Mengen eingetragen, so dass von einer Wasserstoffkonzentration > 95 Mol-% ausgegangen werden kann. Weitere Verunreinigungen in dem Gasgemisch durch Sauerstoff, Kohlendioxid und anderer Spurengase können bezüglich ihrer Konzentration vernachlässigt werden. Zudem ist deren Schallgeschwindigkeit der von Stickstoff deutlich ähnlicher als der von Wasserstoff. Das Gas kann daher für die Analyse als binäre Gasmischung aus Wasserstoff und Stickstoff betrachtet werden. Die Schallgeschwindigkeit verhält sich im Mischungsbereich 98-100 Mol-% H_2 nahezu linear. Hochgenaue Analysen können mit den verfügbaren Daten der „Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP)“ des National Institute of Standards and Technology (NIST) vorgenommen werden. [7] Bei der Bestimmung der Wasserstoffkonzentration aus der gemessenen Schallgeschwindigkeit müssen Druck und Temperatur des Gases in der Ultraschallmessstrecke bekannt sein. In Abbildung 5.4 ist der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration bei zwei Messdrücken dargestellt. Sie zeigt deutlich, dass bei einer Konzentration von 98-100 Mol-% Wasserstoff der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Konzentration nahezu linear ist.

Die Sensitivität für die Reinheitsbestimmung liegt nach dem Diagramm in Abbildung 5.4 bei:

$$S(H2/N2) = \frac{7{,}3\ \mathrm{m/s}}{‰\ H_2}$$

Unter der Annahme, dass die erreichbare Genauigkeit bei der Schallgeschwindigkeit bei

$$\mathrm{err(SoS)} = 0{,}1\ \% \simeq 1{,}3\ \mathrm{m/s}$$

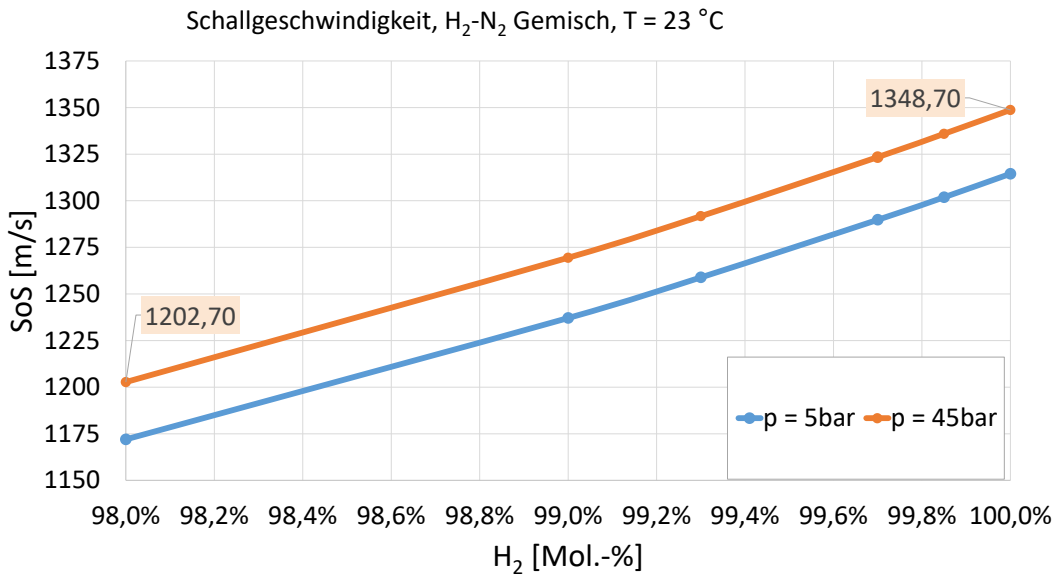


Abbildung 5.4. Schallgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration bei zwei Messdrücken.

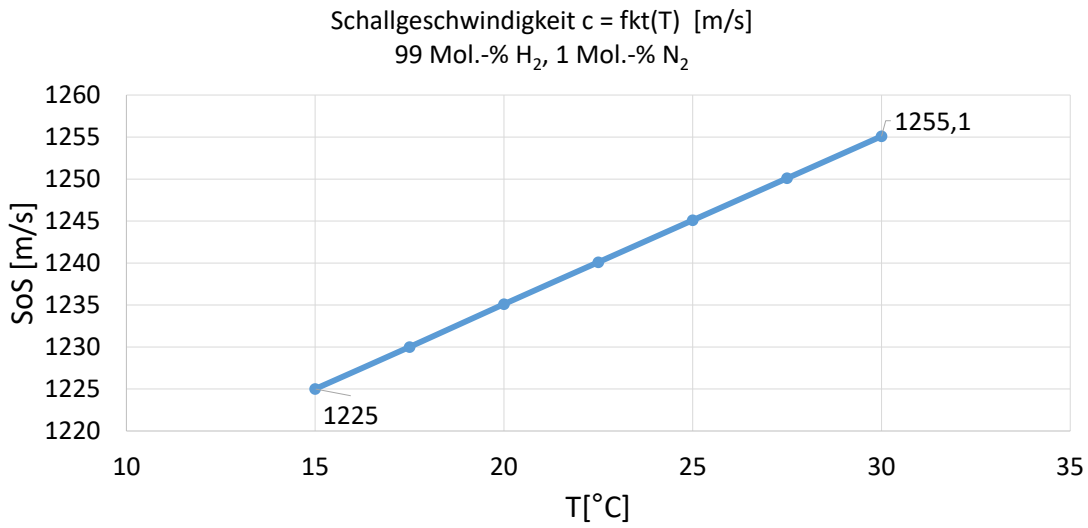


Abbildung 5.5. Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur.

oder besser liegt, ergibt sich der Anteil an der Messunsicherheit durch die Messunsicherheit MU der Schallgeschwindigkeitsbestimmung zu:

$$\mathrm{MU}(\mathrm{H_2\text{-}Konz}, \Delta\mathrm{SoS} = 1{,}3\ \mathrm{m/s}) \simeq 0{,}02\ \text{Mol-\%}\ \mathrm{H_2}$$

Die Abhängig der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur zeigt das Diagramm in Abbildung 5.5 für eine Mischung aus 1 % N_2 und 99 % H_2.

Aus diesem Zusammenhang lässt sich der Einfluss der Temperatur ableiten. Die Schallgeschwindigkeit ändert sich in diesem Mischungsbereich mit der Temperatur um:

$$\mathrm{S(T)} = \frac{2\ \mathrm{m/s}}{\mathrm{K}}$$

Nimmt man einen Fehler bei der Temperaturmessung von err(T) ≤ 0,1K an, so lässt sich der Fehler bei der Schallgeschwindigkeitsbestimmung und daraus folgend die Messunsicherheit MU für die H_2-Konzentrationsbestimmung verursacht durch die Temperaturmessung zu

$$\mathrm{err}(\mathrm{SoS}, \mathrm{err(t)}) \leq 0{,}1\ \mathrm{K} = 0{,}2\ \mathrm{m/s}$$

$$\mathrm{MU}(\mathrm{H_2\text{-}Konz}, \Delta\mathrm{T} = 0{,}1\ \mathrm{K}) \simeq 0{,}003\ \text{Mol-\%}$$

abschätzen. Aus diesen Überlegungen ist sichtbar, dass mit dem Messgerät UMG-SoS-H2 über die Schallgeschwindigkeitsmessung eine Konzentrationsbestimmung von H_2 in H_2-N_2 Gemischen mit einer Genauigkeit

$$\mathrm{MU}(\mathrm{H_2\text{-}Konz}, \Delta\mathrm{T} = 0{,}1\ \mathrm{K}) \simeq 0{,}05\ \text{Mol-\%}$$

gelingt.

5.2.2. Konstruktion UMG H2-SoS

Elektronik

Das Messgerät UMG-SoS-H2 (Abbildung 5.6) basiert auf der Elektronik- und Sensorikkomponenten des Ultraschallgaszählers

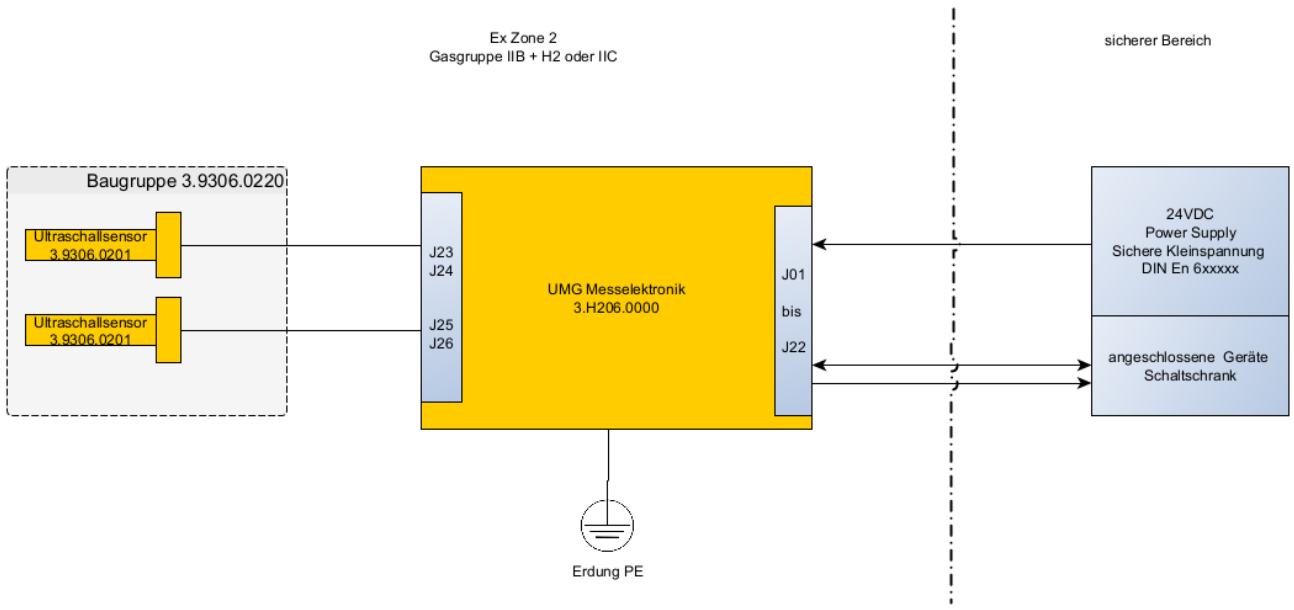


Abbildung 5.6. Schematischer Aufbau des Messgeräts UMG-SoS-H2.

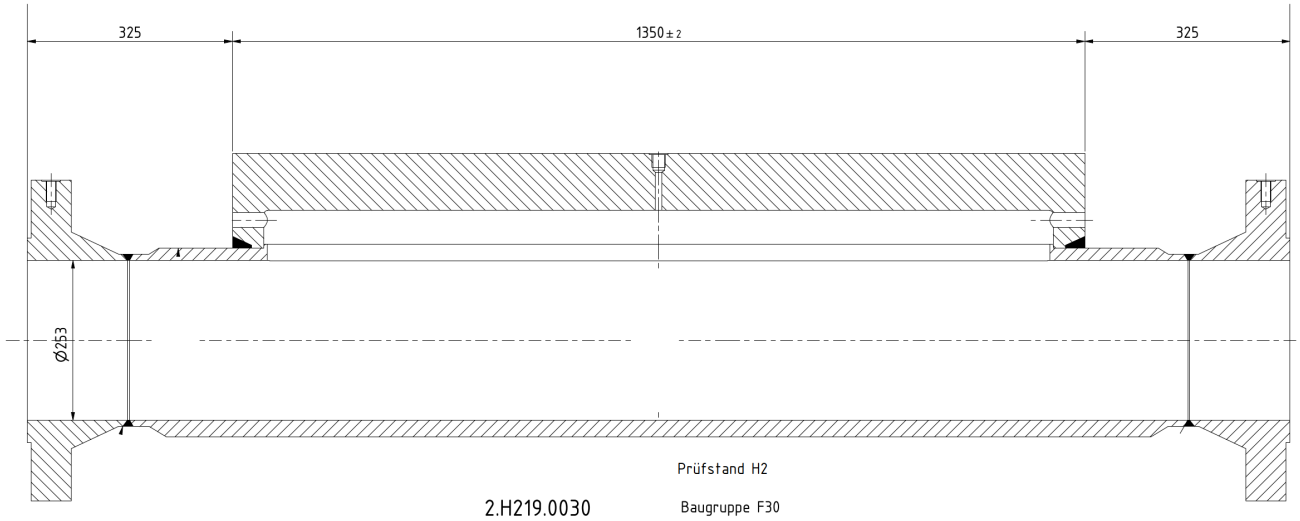


Abbildung 5.7. Messanordnung im Rohr Baugruppe F30 der H_2 Prüfanlage.

EcoSonic X12, einem etablierten Produkt der RMA Mess- und Regeltechnik. Es besteht aus folgenden Teilen:

- UMG Messelektronik 3.H206.0000 (modifizierte Hauptkomponente 3.9306.0000 des Ultraschallgaszählers)
- Ultraschallsensorbaugruppe 3.9306.0220

Die Anordnung der Sensoren findet sich im Messrohr F30, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Messtrecke zwischen den Ultraschallsensoren ist ca. 1,3 m lang. Sie gewährleistet dadurch ebenfalls eine genaue Schallgeschwindigkeitsbestimmung.

Um eine optimale Reziprozität von Ultraschallsender und -empfänger zu gewährleisten, erfolgt die Auswahl der Sensoren paarweise auf der Grundlage von Impedanzmessungen. Diese Methode stellt sicher, dass das ausgewählte Sensorpaar bestmöglich aufeinander abgestimmt ist, um präzise Messergebnisse für die Schallgeschwindigkeit zu erzielen.

Explosionsschutz nach RL 2014/34/EU (ATEX), Normen

Das Messgerät an der Wasserstoff Kalibrieranlage ist für den Einsatz in potenziell gefährlichen Umgebungen konzipiert, in denen die Gefahr von Explosionen in Wasserstoffgemischen besteht. Die Anforderungen an die konstruktive Gerätesicherheit richten sich nach der durch die Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichVO) und den technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) festgelegten Explosionsschutzzone, in der das Gerät betrieben werden soll. [8, 9]

Der Bereich des Kalibrierlabors mit dem H_2-Loop ist als Zone 2 eingestuft, da in dieser Umgebung ein explosives Gasgemisch unter normalen Betriebsbedingungen nur selten und nur kurzzeitig auftritt. Das Gerät UMG-SoS ist so konstruiert, dass es die Anforderungen der Kategorie 3 der ATEX Richtlinie 2014/34/EU für Gasgruppe IIC oder IIB + H_2 erfüllt. [10]

Aufbau eines Prototyps für Laborversuche

Im Rahmen der technischen Entwicklungen wurden mehrere bedeutende Anpassungen und Qualifizierungen an vorhandenen Systemkomponenten vorgenommen:

1. Änderung der Firmware: Die Firmware wurde überarbeitet, um die Signalauswertung und Ultraschall-Laufzeitmessung auf die Wertebereiche von Wasserstoff anzupassen. Ebenfalls erfolgte eine Modifikation der Ablaufsteuerung sowie der Bewertung von Fehlern und Warnungen.

2. Qualifizierung der Ultraschallsensoren und zugehörigen Elektronik: In diesem Schritt wurde eine Paarselektion der Sensoren auf möglichst identisches elektroakustisches Verhalten durchgeführt. Dies garantiert eine präzise Messung der Schalllaufzeit, die Basis für die Schallgeschwindigkeitsermittlung ist.

3. Modifikation der USZ Elektronik: Hierbei wurden Anpassungen an der Elektronik vorgenommen, um das Gerät in explosionsgefährdeten Bereichen mit Wasserstoff einsetzen zu können.

4. 4. Aufbau einer Prüfeinrichtung für Labortests: Es wurde eine Testeinrichtung erstellt, die in ihren Abmaßen der Zielanwendung am Prüfstand entspricht. Diese Einrichtung umfasst eine Befüll- und Entleerungseinrichtung für Tests mit verschiedenen Gasen, einen Druckanschluss sowie eine Tauchtasche für den Temperatursensor (Abbildung 5.8).

Prüfung mit verschiedenen Gasen

Die Kalibrierung und Prüfung des Messsystems erfolgt in zwei wesentlichen Schritten, die darauf abzielen, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung zu gewährleisten.

1. Vorkalibrierung mit Luft: Dieser Prozess nutzt die in normaler Umgebungsluft vorhandenen Bedingungen für Druck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit, um eine präzise Vorkalibrierung der Schallgeschwindigkeitsmessung durchzuführen. Durch die Kalibrierung bei Standardbedingungen wird eine Basis für sehr genaue Schallgeschwindigkeitsmessungen mit Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoffgemischen geschaffen.

2. Messtechnische Prüfung mit He-N_2 Gemischen, reinem Helium und Wasserstoff: In diesem Schritt werden die Schallgeschwindigkeitsmessungen mit verschiedenen, genau bekannten Gaszusammensetzungen von binären Gasmischungen erprobt. Dies beinhaltet das Testen mit Mischungen aus Helium und Stickstoff, reinem Helium sowie reinem Wasserstoff. Durch das Testen mit diesen unterschiedlichen Gaskombinationen kann die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung unter verschiedenen Bedingungen überprüft und bestätigt werden.

Verifikation am H_2-Loop

Der im Zuge von TransHyDE entwickelte H_2-Loop der Firma RMA Rheinau ist seit Juni 2023 in Betrieb und läuft stabil. Erste Kalibrierungen von Gasmengenzählern und der kontinuierliche Vergleich der Messergebnisse mit den Resultaten eines anderen Messprinzips weisen auf sehr solide Ergebnisse hin. Die Reinheitsbestimmung über das integrierte Ultraschallmessgerät UMG H2-SoS liefert zuverlässig Schallgeschwindigkeitsmessdaten zur Ermittlung der Gaszusammensetzung, die notwendig ist, um die hohen Qualitätsanforderungen an den Wasserstoffprüfstand erfüllen zu können. Die Verifikation des UMG-H2-SoS erfolgte in Abstimmung mit dem Softwarehersteller und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB).

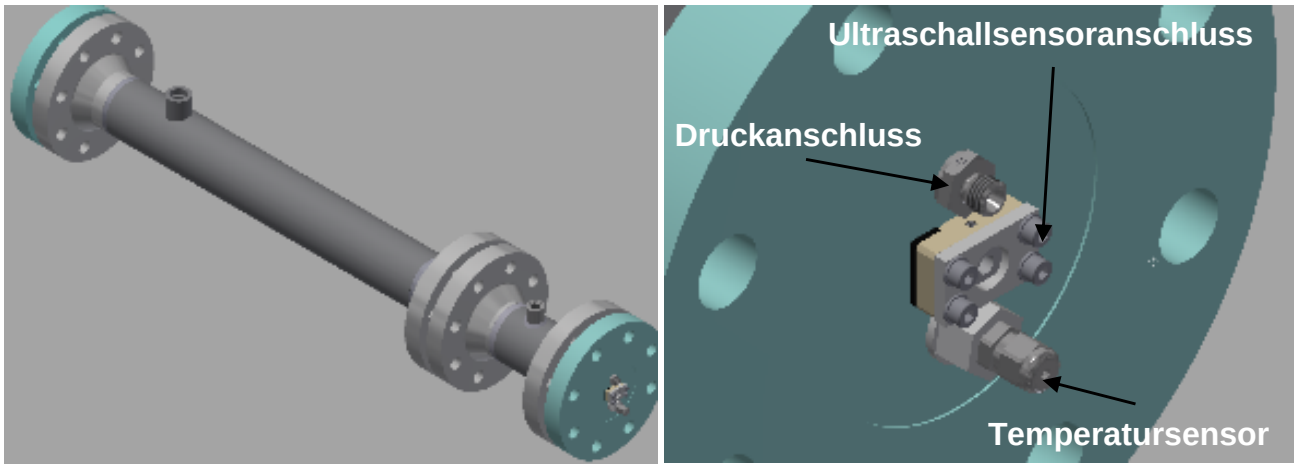


Abbildung 5.8. Befüll- und Entleerungseinrichtung für Tests mit verschiedenen Gasen.

Literaturverzeichnis

[1] DVGW-Arbeitsblatt G 260 – „Gasbeschaffenheit“, Bonn 09/2021.

[2] ISO 14687:2019-11 – „Hydrogen fuel quality - Product specification“.

[3] DIN EN 17124 – „Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssiche- rung für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs – Pro- tonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge“.

[4] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, „Technische Richtlinien Messgeräte für Gas. G 19 „Wasserstoff im Gasnetz“.

[5] DIN EN ISO 6976:2016-12 – „Erdgas - Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung“.

[6] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, “PTB-Anforderungen – Messgeräte für Gas: Anforderungen an Kalibriergase für Brennwert- und Gasbeschaffenheitsmessgeräte (PBT-A 7.63)”, Braunschweig 05/2011.

[7] National Institute of Standards and Technology, “NIST Reference Fluid Thermody- namic and Transport Properties Database (REFPROP)”.

[8] Bundesministerium für Arbeit und Soziales, “Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Bertiebssicherheitsverordnung – BetrSichV)”.

[9] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, “Technische Regeln für Ge- fahrstoffe (TRGS)”.

[10] RICHTLINIE 2014/34/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsge- fährdeten Bereichen (Neufassung), Amtsblatt der Europäischen Union L 96/309.