

Ermittlung von CO- und NH₃-Absorptionsspektren in Wasserstoff bei hohem Druck zur Auslegung eines modularen IR-Messsystems

Marco Schott¹, Andreas Schütze^{1,2}

¹*ZeMA gGmbH, 66121 Saarbrücken/GER*

²*Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, 66123 Saarbrücken/GER*

Wasserstoff nimmt eine immer größer werdende Rolle bei der Reduktion des CO₂-Ausstoßes ein. Vor allem im Mobilitätssektor, Straßen- wie auch Schienenverkehr, kann durch Substitution von konventionellen Verbrennungsmotoren auf Brennstoffzellen-betriebene Antriebe ein entscheidender Beitrag geleistet werden. Bereits durch geringe Verunreinigungen im Wasserstoff können jedoch leistungsreduzierende Effekte oder sogar irreversible Schäden an der Brennstoffzellen-Membran verursacht werden. Beispielsweise bewirkt Ammoniak (NH₃) einen irreversiblen Leistungsabfall durch Reduzieren der Protonenleitfähigkeit des Ionomers. Kohlenmonoxid (CO) verursacht eine schwere Katalysatorvergiftung, die die Leistungsfähigkeit des Brennstoffzellen-Antriebsstrangs nachteilig beeinflusst [1]. Um solche Störgase zuverlässig zu detektieren und somit eine Aussage über die Wasserstoffqualität zu erhalten, wird ein Sensorsystem benötigt, das solche Verunreinigungen im (sub-)ppm-Bereich online messen kann. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ein Messsystem basierend auf Infrarot (IR)-Absorption prinzipiell geeignet ist, eine Vielzahl von Verunreinigungen zu detektieren und zu quantifizieren [2], [3]. Für die Auslegung eines modularen IR-Messsystems muss die gasspezifische Absorption der maßgeblichen Verunreinigungen bekannt sein. Um die geforderten niedrigen Grenzwerte [4] zu erreichen, wird das Gas bei einem hohen Druck von bis zu 900 bar gemessen. Diese Drücke liegen in H₂-Tankstellen ohnehin vor, so dass eine Systemintegration möglich ist. Bei hohem Druck treten allerdings noch weitere Effekte wie Druckverbreiterung und -verschiebung der Absorptionsbanden auf. Vor allem zeigen bei derartigen hohen Drücken aber auch normalerweise nicht IR-aktive Gase, insbesondere Wasserstoff selbst, aber auch Stickstoff, Absorptionsbanden, die für die Auslegung berücksichtigt werden müssen. Um solche Effekte zu untersuchen, wurde ein Prüfstand entwickelt, der Gasgemische in einer Gasküvette unter hohem Druck setzt und die IR-Spektren erfasst, siehe Abb. 1 und 2.

Ergebnisse

Bereits in [5] wurde beschrieben, dass die H₂ bei hohem Druck Absorptionsbanden über relativ große Wellenzahlbereiche von 600 bis 1800 cm⁻¹ und von 3500 bis

5300 cm^{-1} zeigt, wobei diese Absorption erst ab einem Druck von 40 bar aktiv ist. Bei der Auswertung der integralen Absorption von H_2 zeigt sich bei kleineren Drücken ein Einlaufen, das für höhere Drücke in ein lineares Verhalten übergeht, Abb. 3. Ebenso sind mehrere Absorptionsbanden für NH_3 (siehe Abb. 4) und CO gemessen worden. Diese Banden steigen über den gesamten Bereich linear zum Druck an. Die Druckverbreiterung ist bei allen Absorptionsbanden klar zu erkennen, während die Linienverschiebung vernachlässigbar ist. Wichtig ist, dass die Absorptionsbanden der Verunreinigungen NH_3 und CO nicht von den Wasserstoffbanden überdeckt werden.

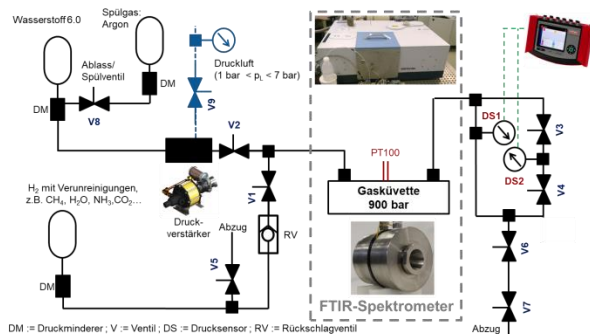


Bild 1: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur Erfassung von Absorptionsspektren für Drücke bis zu 900 bar

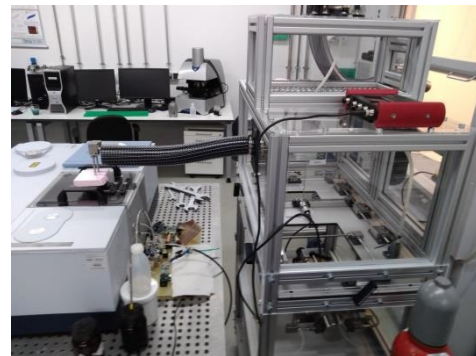


Bild 2: Versuchsaufbau mit FTIR (links) und Hochdruckprüfstand (rechts)

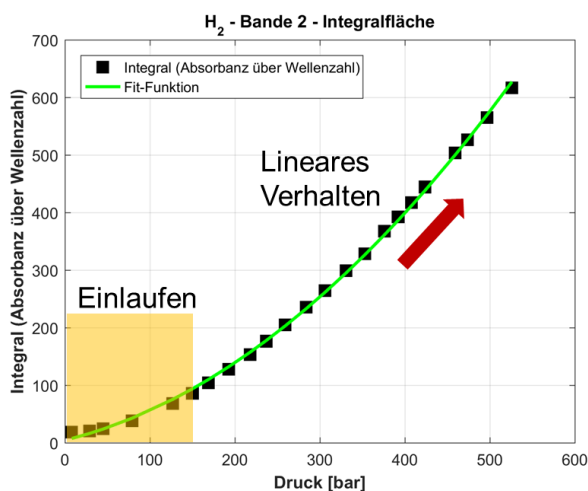


Bild 3: Integral der Absorbanz für die H_2 -Absorptionsbande zwischen 3500 und 5300 cm^{-1}

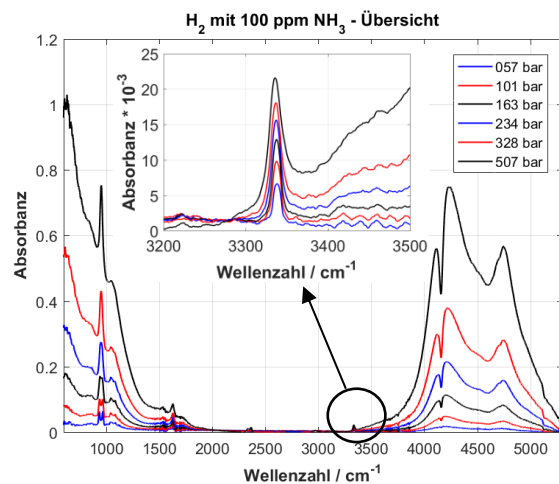


Bild 4: Beispielhafte Messergebnisse bei verschiedenen Drücken für 100 ppm NH_3 in H_2

Literatur

- [1] DIN EN 17124: Wasserstoff als Kraftstoff – Produktfestlegung und Qualitätssicherung – Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge, 2019
- [2] M. Schott, E. Pignanelli, S. Gratz-Kelly, A. Schütze: Modulares IR-Messsystem zur Überwachung der Wasserstoffqualität für Brennstoffzellenfahrzeuge, Tagungsband, 13. Dresdner Sensor-Symposium 2017, S. 34 – 39, ISBN 978-3-9816876-5-1
- [3] M. Schott, E. Pignanelli, S. Gratz-Kelly, A. Schütze: Modellierung und Simulation eines IR-Messsystems zur Optimierung der Strahlungsintensität für die Wasserstoffqualitätsüberwachung, Tagungsband, 19. ITG/GMA Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2018, S. 315 – 318, ISBN 978-3-8007-4683-5.
- [4] SAE J 2719: Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
- [5] M. Schott, A. Schütze: Entwicklung eines Hochdruckprüfstands für NDIR-Messungen zur Verunreinigungsbestimmung in Wasserstoff für Drücke bis 900 bar, Tagungsband, 20. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2019, S. 412 – 419, ISBN 978-3-9819376-0-2