

Positionspapier §

IGV-PP-01H2-Rev0

Stand 17.02.2022

erstellt von

Expertengruppe "Wasserstoff" (EG-H₂)

Wasserstoffqualität nach DIN EN 17124:2018

Haftungsausschluss: Diese Veröffentlichung entspricht dem Stand des technischen Wissens zum Zeitpunkt der Herausgabe.

Der Verwender muss die Anwendbarkeit auf seinen speziellen Fall und die Aktualität der ihm vorliegenden Fassung in eigener Verantwortung prüfen.

Eine Haftung des IGV und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.

© Der IGV genehmigt hiermit die Vervielfältigung dieses Dokuments, vorausgesetzt, der Verband wird als Quelle angegeben.

Inhalt

1. Einführung.....	3
2. Geltungsbereich.....	3
3. Begriffsbestimmungen	3
4. Forderung der DIN EN 17124:2019-07	3
5. Ausführung der DIN EN 17124:2019-07.....	4
6. Status Quo	5
7. Analyse Konzept.....	5
8. Mitgeltende Unterlagen.....	6
9. Anlagen.....	6

1. Einführung

Die Betreiber von Tankstellen haben mit diesem Dokument Unklarheiten hinsichtlich der Umsetzung dokumentiert und streben eine qualitativ hochwertige und praxistaugliche Lösung zur Ausführung und Umsetzung an.

Um Bedenken und bisherige Erfahrung einfließen zu lassen, soll mit diesem Positionspapier eine Strategie und ein Konzept vorgestellt, aber auch die Herausforderungen für eine erfolgreiche Umsetzung mitgeteilt werden.

2. Geltungsbereich

Die DIN EN 17124:2019-07 spezifiziert Wasserstoff als Kraftstoff zum Betrieb von Straßenfahrzeugen mit PEM-Brennstoffzelle als Energiequelle für die Elektromotoren zum Antrieb des Fahrzeugs. Aufgrund der besonderen Empfindlichkeit dieser Antriebssysteme wird auch die Qualitätssicherung des Kraftstoffes Wasserstoff in Bezug auf dessen Reinheit betrachtet. Hierzu legt seit kurzem die DIN EN 17124:2019-07 die qualitativen Eigenschaften des Wasserstoffes am Abgabepunkt (Point of use/PoU) für Fahrzeugsysteme mit Brennstoffzellenantrieb fest.

3. Begriffsbestimmungen

PEM-Brennstoffzelle: Brennstoffzellen mit Protonen-Austausch-Membran

Straßengebundene Fahrzeugsysteme: straßengebundener Fahrzeugverkehr, z. B. KFZ, LKW, Busse, Nutzfahrzeuge

PoU (Point of use): im Sinne dieses Positionspapier ist als PoU der Abgabepunkt an der Zapfpistole definiert. Ein eigentlicher Sensorpunkt kann bei nachweislicher Reinheit der davorliegenden Rohrstrecke auch davon abweichend positioniert sein.

APZ: Abnahmeprüfzeugnis

Tracer: ein bestimmtes chemische Element oder eine Kombination aus mehreren Elementen oder ein Reaktionsprodukt mit dem eigentliche Analysemedium, welche als Leitindikatoren eine Aussage zur Gesamtkontamination bzw. der Qualität gestatten.

4. Forderung der DIN EN 17124:2019-07

Grundsätzlich stellt die Norm den Schutz der PEM-Brennstoffzellensysteme in den Vordergrund und definiert daher 15 zu überwachende Verunreinigungen. Historisch bedingt resultiert dies aus der Verwendung von Wasserstoff 3.7 (99,97 %), was dem Beginn der Technologieentwicklung geschuldet ist.

Die zu überwachenden Stoffe wären einzeln jeder für sich mit heutiger Analytikmethode erfassbar, auch die Sammelparameter sind beherrschbar. In der Summe gestaltet die Kombination der verschiedenen Stoffe die Analyseherausforderung komplex. Insbesondere einige wenige Stoffe mit niedrigen Nachweisgrenzen wie z. B. der Schwefelverbindungen stellen eine Herausforderung dar. Zu berücksichtigen sind die möglichen Quellen von Kontaminierungen, die Lieferketten sowie Wasserstoffherstellungsverfahren.

Hinsichtlich der Überwachungsausführung selbst wird neben der Einzelprobenahme eine Echtzeitüberwachung vorgeschlagen, aber nicht ausschließlich definiert. Auch die Möglichkeit der Überwachung kritischer einzelner Parameter (Tracer) wird vorgeschlagen, aber nicht weiter erläutert.

Hinweis: Der Schutz der Brennstoffzellensysteme wird grundsätzlich nicht in Frage gestellt und als berechtigt angesehen. Im Rahmen einer Risikoanalyse muss aus Betreibersicht eine weitere Diskussion zur praktischen Umsetzung der Norm erfolgen.

5. Ausführung der DIN EN 17124:2019-07

Zur umfassenden Analyse der in dieser DIN tabellierten Stoffe ist ein mehrstufiges komplexes Analyseverfahren notwendig. Während große Moleküle wie CO_x, Methan oder Alkane durchaus mit einer klassischen Gas-Chromatographie erfasst werden können, werden kleinere Moleküle über Massenspektrographie oder Laserdiodentechnik analysierbar.

Weitere Messverfahren wie Infrarottechnologie könnten zukünftig interessante Lösungsansätze bieten, sind allerdings nach unserem Wissen noch nicht komplett für diesen Anwendungszweck entwickelt. Auch haben die verschiedenen Messverfahren wie z. B. die Laserspektroskopie vereinzelte Analyseerfassungslücken und physikalische Grenzen (z. B. max. Druck).

Analysemethodiken selbst sind stark eingeschränkt, da indirekte Methoden bzw. chemisch reagierende Analysen bereits eine sehr sensible Verunreinigung der Probe darstellen, welche die Ergebnisse bei diesen niedrigen Nachweisgrenzen unter Umständen gefährden können.

Andere Verfahren wie z. B. elektrochemische Verfahren müssen wegen eventuellen Sauerstoffeinträgen und möglicher damit verbundener Gefährdungen ausgeschlossen werden. Insbesondere die niedrigen Nachweisgrenzen wie z. B. bei Schwefel (0,004 µmol/mol) stellen zusätzlich eine kostenintensive Anforderung an die hohe Qualität der analytischen Ausstattung.

Mehrere Kostenschätzungen für solche kompletten Analytiksätze wurden je nach Ausführung und Umsetzungsvariante auf sehr hohe Investitionsbeträge budgetiert. Für die Einrichtung eines fest installierten Labors wurden weit höhere Kosten (zzgl. Betriebskosten) ermittelt.

Nahezu alle der zu nutzenden Analytikgeräte sind wegen ihrer Empfindlichkeit oder notwendiger Kalibrierungen nicht für einen Einsatz im Freien oder innerhalb einer mobilen Einheit geeignet, was eine Nutzung vor Ort ausschließt.

Bei der Nutzung vorhandener Laborstrukturen besteht außerdem die Gefahr der Querverunreinigung durch Nutzung gleicher Strukturen für andere Medien.

Unter Berücksichtigung der physikalischen Stoffeigenschaften am PoU mit Temperaturen von -40° bis -30°C bei bis zu 750 bar des vertankten Wasserstoffes sowie unter Berücksichtigung der zu erwartenden hohen Kosten im mittleren sechsstelligen Bereich für eine komplette Analykteinheit ist somit eine lokale Installation auf einer Tankstelle im Rahmen eines Inlinemessverfahrens mit einer direkten Onlineüberwachung aktuell und bis auf weiteres ausgeschlossen.

Die Nutzung passender Analykteinheiten als mobile Ausführung zum Beispiel in einem Kraftfahrzeug/Nutzfahrzeug ist momentan noch nicht verfügbar.

6. Status Quo

Bereits heute wird im laufenden Betrieb von Wasserstoffstationen nicht der Wasserstoff 3.7 sondern Wasserstoff 5.0 oder anderer höherwertiger Reinheiten verwendet. Diese Anforderungen sind vertraglich geregelt und werden regelmäßig jährlich durch einen entsprechenden Lieferantennachweis und vertragliche Rahmenbedingungen in Form von Nachweisen und Bestätigungen bereitgestellt.

Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen und der regelmäßigen Prüfung durch die Labore des Herstellers erfolgt schon in der Vorstufe unserer Lieferkette ein intensiver Überwachungsprozess.

In der zweiten Stufe steht die Zwischenspeicherung an der Tankstelle sowie die dortige weitere Verarbeitung z. B. Kühlung und Verdichtung in Frage. Hierzu finden je nach Hersteller verschiedene Verfahren Anwendung. Grundsätzlich muss man feststellen, dass wir nur vereinzelte Möglichkeiten der Verunreinigung sehen. Die Gesamtheit der Anlage ist gemäß der zu erwartenden physikalischen Parameter sowie der Stoffeigenschaften des Wasserstoffes in entsprechenden Edelstählen und gereinigten Hochdruckkomponenten ausgeführt. Einzig der Verdichtungsprozess bietet eine Kontaktmöglichkeit zu einem anderen Medium. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkale, welche im Anschluss durch Abscheider oder Filter sondiert werden. Durchbrechenden Alkale müssten sich anlagenbauartbedingt in den Bereichen der Hochdruckspeicher wiederfinden, wo sie sich schwerkraftbedingt niederschlagen müssten. Dies ist nicht der Fall und wurde bei endoskopischen Untersuchungen der Zentralen Überwachungsvereine im Rahmen der fünfjährigen Druckgeräteprüfungen bestätigt.

In der dritten und letzten Stufe wurde nunmehr der Übergabepunkt zum Kunden zu betrachten. Auch hier finden sich bauartbedingt keine Kontakt- oder Einspülmöglichkeiten zu den gelisteten Stoffen. Ein Eintrag von außen z. B. bei der Herstellung der Tankverbindung wird durch die mechanisch dichtschießende Schnellverbindung sowie die Systemüberdrücke als unwahrscheinlich betrachtet.

Für Wartungstätigkeiten wird sowohl für die Inbetriebnahme als auch für die Außerbetriebnahme eine Druckwechselspülung nach Herstellervorgabe genutzt. Hierzu werden in der Regel je nach Hersteller 5 bis 8 Spülzyklen mit technischem Stickstoff oder Wasserstoff 5.0 durchgeführt. Da die Anlagen selbstüberwachend sind (Live-Onlinemonitoring) und sich im Fehlerfall in einen sicheren Zustand bringen, welcher vom Betriebspersonal beurteilt und instandgesetzt werden kann, betrachten wir hier keine weiteren Störfälle. Störfälle, welche zu einem Funktionshalt führen und die zu Kontakt mit weiteren Komponenten und anderen Medien (z. B. Kühlflüssigkeit anderer Aggregate) führen, veranlassen in der Regel größere Technikereinsätze und damit verbunden wiederum die Außer- und Inbetriebnahmen mit obigen Spülzyklen und sind daher nicht Gegenstand dieser Betrachtung. Gleiches gilt für Störfälle, die zu einem Totalverlust der Station führen.

7. Analyse Konzept

Wir betrachten das folgende mehrstufige Konzept zunächst als Normenkonform und möchten gleichzeitig einen Ausblick zur Weiterentwicklung geben.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 1:

Weiterhin Nutzung/Anlieferung von Wasserstoff nach DIN EN 17124:2019-07 oder höherwertig

In der Regel erfolgt die Nutzung des qualitativ hochwertigen H₂ 5.0, welches die optimale Grundlage der Qualitätssicherung darstellt. Diese Qualität dient in anderen anspruchsvollen Bereichen der Industrie als Maßstab. Eine gleichmäßige Qualität und eine übereinstimmende Hersteller-Qualitätssicherung bieten die Grundlage für eine verlässliche Lieferkette sowie einer stabilen und belastbaren Risikobewertung.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 2: Archivierung und Dokumentation

Nachweise der Produkthersteller sowie vertragskonforme Lieferung der angelieferten Medien werden vom Hersteller an die Betreiber in regelmäßigen Abständen übermittelt und dort archiviert. Arbeitsanweisungen sichern bei Wartungsmaßnahmen entsprechend den Herstellervorgaben die gleichmäßige Spülung des Mediums im Tankstellensystem.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 3: Risikoanalyse

Seitens des Anlagenbetreibers ist eine Risikoanalyse durchzuführen, welche Stoffe in welcher Art eingespült werden könnten. Unter der Berücksichtigung der Anzahl der Betankungen lässt sich daraus eine detaillierte Gefährdungsbeurteilung und eine Wahrscheinlichkeits- und Risikoabschätzung durchführen. Die Risikoanalyse berücksichtigt dabei neben den in der DIN genannten Parametern auch andere, im System mögliche Stoffe und ermittelt daraus die notwendige Anzahl an Prüfungen.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 4: Stichprobenartige Prüfung

Trotz der nunmehr noch zu erwartenden niedrigen Wahrscheinlichkeiten und Risiken sind stichprobenartige Einzelbeprobungen durchzuführen und in einem Labor analysieren zu lassen. Aufgrund der niedrigen Risiken und Wahrscheinlichkeiten kann eine Probenahme nach Risikobetrachtung erfolgen. Nach einer ersten Schätzung könnten derzeit aufgrund der Anzahl der Belieferungen sowie die schwerpunktmäßige Konzentration auf wenige Produktionsstandorte mit zehn zufälligen Beprobungen pro Halbjahr ca. 80 % aller Lieferungen stichprobenartig abgedeckt werden.

Das schließt nicht den Fall einer detektierten Kontamination ein, welcher mit einer vom Betreiber zu gestaltenden Arbeitsanweisung bzw. Ablaufprozedur zu entsprechenden Wiederholungsproben bzw. zu Anlagenschließung oder Qualitätsauditierung mit dem Lieferanten führen kann.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 5: Zukünftige Weiterentwicklung, Tracer Analyse vor Ort

Da aktuell keine Möglichkeiten gesehen wird, die komplexe Analytik der 15 in der DIN genannten Verunreinigungen vor Ort zu etablieren und zu betreiben, wäre es wünschenswert, sinnvolle Tracer der verschiedenen Anlagentypen zu definieren, welche sich mit bestehender Technologie vor Ort im Online-Monitoringverfahren betreiben lassen. Dazu wird als Hauptaufgabe die Entwicklung eines passenden Sensors mit den weiter oben genannten physikalischen Einsatzbedingungen anstehen, der möglichst nah am PoU lokalisiert werden kann, gleichzeitig aber keine dauerhaften Medienverluste des Messgutes erfordert.

8. Mitgeltende Unterlagen

DIN EN 1724:2019-07

9. Anlagen

Keine.