

Positionspapier §

IGV-PP-01H2-Rev0

Stand 10.10.2022

erstellt von

Expertengruppe "Wasserstoff" (EG-H₂)

Wasserstoffqualität nach DIN EN 17124:2019-07

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.....	6
8. Mitgeltende Unterlagen.....	7
9. Anlagen.....	7

1. Einführung

Die Betreiber von Wasserstoffbetankungsanlagen haben mit diesem Dokument Unklarheiten bzgl. der Umsetzung der DIN EN 17124:2019 dokumentiert, streben aber gleichzeitig eine praktikable, umsetzbare und qualitativ hochwertige Lösung zur Umsetzung der Norm an.

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

2. Geltungsbereich

Die DIN EN 17124:2019-07 spezifiziert Wasserstoff als Kraftstoff zum Betrieb von Straßenfahrzeugen mit PEM-Brennstoffzelle als Energiequelle für Elektromotoren zum Antrieb des Fahrzeugs. Wegen der besonderen Empfindlichkeit dieser Antriebssysteme wird auch die Qualitätssicherung des Kraftstoffes Wasserstoff in Bezug auf dessen Reinheit betrachtet. Hierzu legt seit 2019 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: Wasserstoff-Brennstoffzellen mit Protonen-Austausch-Membran

Straßengebundene Fahrzeugsysteme: Straßengebundener Fahrzeugverkehr, z. B. PKW, LKW, Omnibusse, 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 eines Wasserstofflieferanten zur gelieferten Wasserstoffqualität

Tracer: ein bestimmtes chemisches Element oder eine Kombination aus mehreren Elementen oder ein Reaktionsprodukt mit dem eigentlichen 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, entstanden diese Anforderungen aus der Verwendung von Wasserstoff 3.7 (0,9997 mol/mol) am Beginn der Technologieentwicklung für den Fahrzeugbereich.

Die zu überwachenden Stoffe sind einzeln jeder für sich mit heutigen Analytikmethoden erfassbar, auch die Summenparameter für halogene oder kohlenstoffhaltige Verbindungen sind beherrschbar. Insgesamt erfordert die Kombination der vielen verschiedenen Einzelstoffe eine mehrstufige komplexe Analyseanforderung. Einige wenige Stoffe mit niedrigen Nachweisgrenzen, wie Schwefelverbindungen, stellen dabei eine Herausforderung dar. Zu berücksichtigen sind die möglichen Kontaminationsquellen, die Lieferketten sowie die Wasserstoffherstellungsverfahren.

Hinsichtlich der Überwachungsausführung selbst wird neben der Einzelprobenahme eine Echtzeitüberwachung vorgeschlagen, aber beides nicht als ausschließend definiert. Die Möglichkeit der Überwachung kritischer, einzelner Schlüsselparameter (Tracer) wird vorgeschlagen, jedoch nicht näher erläutert.

Hinweis: Die Notwendigkeit des Schutzes der Brennstoffzellensysteme wird grundsätzlich nicht in Frage gestellt und als berechtigt angesehen. Im Rahmen einer Risiko- und einer Kosten-Nutzen-Analyse muss aus Betreiber-sicht eine abermalige Diskussion zur praktischen Umsetzung der Norm erfolgen.

5. Ausführung der DIN EN 17124:2019-07

Zur umfassenden Analyse der in dieser Norm tabellierten Stoffe ist ein mehrstufiges, komplexes Analyseverfahren notwendig. Als Beispiele seien genannt:

- Gaschromatograph-Methaniser-Flammenionisationsdetektor (GC-methaniser-FID)
Methan CH₄, Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid CO₂, Kohlenmonoxid CO
- Gaschromatograph mit Schwefel-Chemilumineszenz-Detektor (GC-SCD)
Schwefelverbindungen
- Gaschromatograph mit Heliumionisationsdetektor (GC-PDHID)
Sauerstoff, Stickstoff, Argon
- Cavity-ring-down-Spektroskopie (CRDS)
Formaldehyd HCHO, Ameisensäure HCOOH, Ammoniak

Andere Messverfahren, wie die Infrarotspektroskopie, könnten zukünftig interessante Lösungsansätze bieten, sind aber nach unserem Wissen noch nicht komplett für diesen Anwendungszweck entwickelt. Auch haben die verschiedenen Messverfahren, wie die Laserspektroskopie, Erfassungslücken und physikalische Grenzen (z. B. maximal zulässiger Betriebsdruck).

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

Andere Verfahren, wie elektrochemische Verfahren, müssen wegen möglicher Sauerstoffeinträge und eventuell damit verbundener Gefährdungen ausgeschlossen werden. Weiterhin erfordern die niedrigen Nachweisgrenzen wie bei Schwefel (0,002 µmol/mol bei einem Gas-Chromatographiesystem mit Schwefel-Chemilumineszenz-Detektor) eine hohe und damit eine kostenintensive Qualitätsanforderung der analytischen Ausstattung.

Investitionskostenschätzungen für komplette Analytiksysteme ergaben je nach Ausführung 400.000 bis 1 Mio. €. Für die Errichtung eines fest installierten Labors wurden Investitionskosten von mehr als 1 Mio. € ermittelt.

Generell sind die genannten Analysengeräte aufgrund ihrer Empfindlichkeit und der Notwendigkeit der regelmäßigen Kalibrierung nicht für einen Einsatz im Freien oder innerhalb einer mobilen Einheit geeignet, was eine Nutzung vor Ort ausschließt.

Bei der Nutzung vorhandener Laborstrukturen besteht zusätzlich das Risiko der Querkontamination durch Nutzung gleicher Strukturen für andere Medien.

Unter Berücksichtigung der physikalischen Stoffeigenschaften am PoU mit Temperaturen von -40 ° bis -30 °C bei Betriebsdrücken von bis zu 750 bar des vertankten Wasserstoffes sowie der zu erwartenden hohen Kosten im mittleren 6-stelligen Bereich für eine komplette Analytikeinheit ist somit eine Vor-Ort-Installation auf einer Tankstelle im Rahmen eines Inline-Messverfahren mit einer direkten Online-Überwachung aktuell und bis auf Weiteres ausgeschlossen.

Analytikeinheiten als mobile Ausführung z. B. in einem Kraftfahrzeug sind momentan noch nicht verfügbar, eine mobile Nutzung solcher Geräte ist hinsichtlich versicherungstechnischer Fragen komplex.

6. Status Quo

Bereits heute wird im laufenden Betrieb von Wasserstoffbetankungsanlagen Wasserstoff nach DIN EN 17124:2019-07 oder höherwertig im gasförmigen oder flüssigen Zustand verwendet. Die Wasserstoffspezifikation ist vertraglich festgelegt und wird regelmäßig jährlich durch einen entsprechenden Lieferantennachweis und die vertraglichen Rahmenbedingungen in Form von Nachweisen und Bestätigungen dokumentiert. Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen und der regelmäßigen Prüfung durch die Labore des Herstellers erfolgt schon auf der Vorstufe der Lieferkette eine intensive Überwachung.

In der zweiten Stufe steht die Zwischenspeicherung an der Tankstelle sowie die dort folgende Verarbeitung, z. B. Kühlung und Verdichtung, in Frage. Je nach Hersteller finden verschiedenen Verfahren Anwendung. Es muss festgestellt werden, dass wir nur vereinzelte Möglichkeiten der Verunreinigung sehen. Die wasserstoffberührten Rohrleitungen, Armaturen, Behälter, Apparate und Maschinen der Anlage sind gemäß den zu erwartenden physikalischen Parametern sowie der Stoffeigenschaften des Wasserstoffes in entsprechenden Edelstählen und gereinigten Hochdruckkomponenten ausgeführt. Einzig der Verdichtungsprozess bietet eine Kontaktmöglichkeit zu einem anderen Medium. Hier handelt es sich in der Regel um Kohlenwasserstoffe, welche im Anschluss durch passende Abscheider oder Filter sondiert werden. Durchbrechende Kohlenwasserstoffe müssten sich anlagenbauartbedingt in den Bereichen der Hochdruckspeicher wiederfinden, wo sie sich schwerkraftbedingt niederschlagen müssten. Dieses ist nicht der Fall und wurde bei endoskopischen Untersuchungen der Zentralen Überwachungsvereine im Rahmen der fünfjährigen Druckgeräteprüfungen bisher bestätigt.

In der dritten und letzten Stufe ist 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 dicht schließende Schnellverbindung sowie die Systemüberdrücke ebenfalls als unwahrscheinlich betrachtet.

Für Wartungstätigkeiten wird sowohl für die Inbetriebnahme als auch die Außerbetriebnahme eine Druckwechselfüllung nach Herstellervorgabe durchgeführt. In der Regel werden je nach Hersteller mehrere Spülzyklen mit Stickstoff (Reinheit nach Herstellervorgabe) zur Wasserstoffverdrängung bei der Außerbetriebnahme bzw. zur Sauerstoffverdrängung zur Inbetriebnahme durchgeführt. Die Wiederinbetriebnahme erfolgt mit mehreren Spülzyklen mit Wasserstoff nach DIN EN 17124:2019-07 oder höherwertig. Da die Anlagen selbstüberwachend sind (Live-Onlinemonitoring) und selbst im Fehlerfall kein unsicherer Zustand auftritt, welcher vom Betriebspersonal

beurteilt und instandgesetzt werden könnte, werden keine weiteren Störungen betrachtet. Anlagenstörungen, welche zu einem Funktionshalt führen und die zu Kontakt mit weiteren Komponenten und anderen Medien (z. B. Kühlfüssigkeit 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 Anlagenausfälle, die zum Totalverlust der Wasserstoffbetankungsanlage 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

Die Gasindustrie liefert schon heute für Brennstoffzellen und andere anspruchsvolle Bereiche Wasserstoff in den jeweils notwendigen Qualitäten. Eine gleichmäßige Qualität und eine entsprechende Qualitätssicherung des Herstellers bieten die Grundlage für eine verlässliche Lieferkette und für eine fundierte Risikobewertung.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 2: Archivierung und Dokumentation

Die jeweiligen Nachweise der Produkthersteller sowie die vertragskonforme Lieferung der angelieferten Medien werden vom Hersteller an die Betreiber in regelmäßigen Abständen mittels APZ übermittelt und dort archiviert. Arbeitsanweisungen sichern bei Wartungsmaßnahmen eine gleichbleibende Vorgehensweise bei Außer- und Inbetriebnahmen gemäß Herstellervorgaben.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 3: Risikoanalyse

Seitens des Anlagenbetreibers ist eine Risikoanalyse durchzuführen, welche Stoffe in welcher Art eingetragen 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 Parameter 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 ermittelten niedrigen Risiken und Wahrscheinlichkeiten kann eine Probenahme nach Stichprobe erfolgen. Die Anzahl ergibt sich aus den Risikobewertungen. Es wird darauf hingewiesen, dass nicht alle Labore in der Lage sind, einen umfassende Vollanalyse durchzuführen. Daher können in verschiedenen Fällen nur Teilergebnisse vorliegen. Dies schließt nicht den Fall einer ungeplanten Kontamination ein, welche im Zuge einer Betriebsstörung auftreten kann. Diese wird vom Betreiber mittels einer Arbeitsanweisung bzw. Ablaufprozedur beschrieben und führt zu Wiederholungsproben bzw. zu Anlagenschließung mit anschließender Qualitätsauditierung mit dem Lieferanten.

Qualitätssicherungskonzept Stufe 5: zukünftige Weiterentwicklung, Tracer Analyse vor Ort

Da aktuell keine Möglichkeiten gesehen werden, 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 genannten physikalischen Einsatzbedingungen anstehen, welcher 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.