



Stacja ładowania wodoru - kontrola jakości wodoru pod kątem FCV.

Analizator gazów śladowych GA-370.

Wprowadzenie

W ostatnich latach w kwestiach środowiskowych głównym problemem społecznego niepokoju, jest wodór jako nowe źródło energii oraz jego wykorzystanie, które rozpowszechni się w przyszłości. Stacje tankowania wodoru do pojazdów napędzanych ogniwami paliwowymi, są główną przyczyną gwałtownego przyspieszenia wykorzystania tego paliwa.

Obecnie, większość paliw wodorowych pochodzi z gazu ziemnego a norma ISO 14687 określa standard ich jakości w stosunku do związków FCV. Standardy zanieczyszczeń oznaczają wskaźnik tolerancji dla katalizatora ogniwa paliwowego, który może obniżyć osiągi pojazdu napędzanego wodorem. Jakość wodoru ma kluczowe znaczenie dla wydajności i żywotności wodorowych ogniw paliwowych. W związku z powyższym, wyzwaniem jest zapewnienie wysokiej jakości wodoru przy niskich kosztach.

W związku z koniecznością wytworzenia wysokiej jakości wodoru w większych ilościach i po niższych kosztach, zaistniała potrzeba rozwoju technologii procesu produkcyjnego i ulepszania wydajności adsorpcji i regeneracji poprzez monitorowanie całego procesu produkcyjnego oraz analizy samych katalizatorów i materiałów użytych w procesie. Wśród technologii produkcji wodoru szeroko stosowany jest reforming parowy, jako najbardziej efektywny sposób produkcji dużych ilości wodoru.

Norma jakości paliwa wodorowego ISO14687

	ISO 14687-3 (2019)	ISO 14687-2 (2012)	ISO/TS 14687-2 (2008)	ISO 14687 (1999)
Stopień	Typ 1,2 Stopień D	Typ 1,2 Stopień D	Typ 1,2 Stopień D	Typ 1 Stopień A
Specyfikacja	Wartość	Wartość	Wartość	Wartość
H ₂ (%)	99,97	99,97	99,99	98
THC (ppm)	2	2	2	100
H ₂ O (ppm)	5	5	5	Ogółem 1900 ppm
O ₂ (ppm)	5	5	5	
He (ppm)	300	300	500	
N ₂ /Ar (ppm)	300	100	100	
CO ₂ (ppm)	2	2	2	-
CO (ppm)	0,2	0,2	0,2	1 pm
Związki siarki ogółem (ppm)	0,004	0,004	0,004	2 pm
Formaldehyd (ppm)	0,2	0,01	0,01	-
Kwas mrówkowy (ppm)	0,2	0,2	0,2	-
NH ₃ (ppm)	0,1	0,1	0,1	-
Fluorowce ogółem (ppm)	0,05	0,05	0,05	-
Stężenie pyłu (µg/L)	1	1	1	-

Informacja na temat stopnia:

Typ 1: dla wodoru gazowego, - Typ 2: dla wodoru ciekłego, - Stopień A: międzynarodowe silniki spalinowe do transportu, urządzenia stacyjne/komercyjne, Stopień D: ogniwa paliwowe PEM do pojazdów drogowych i urządzeń stacyjnych.

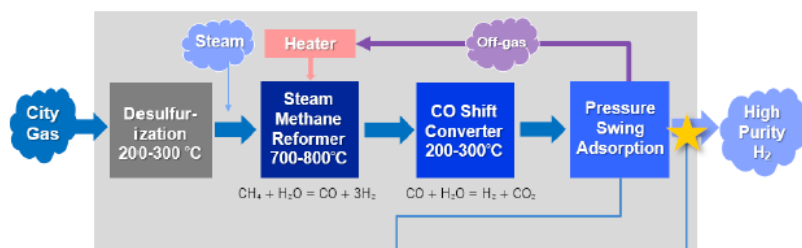
Informacja na temat SAE J2719

SAE J2719 norma jest dostosowana do odpowiedniej normy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO) dotyczącej jakości paliwa wodorowego.

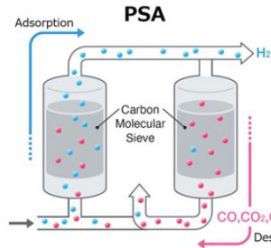
Tabela 1. Norma jakości paliwa wodorowego ISO14687.

Przegląd procesu

Na rysunku poniżej pokazano pięć kluczowych etapów działania stacji oczyszczania wodoru. Etap 1: gaz miejski (gaz ziemny, który składa się głównie z metanu) jest bezpośrednio dostarczany rurociągiem do stacji wodoru. Etap 2: Związki siarkowe zawarte w gazie ziemnym, są usuwane w instalacji odsiarczania. Etap 3: Oczyszczony gaz ziemny przechodzi do reformatora parowego (SMR), w którym wykorzystywana jest para wysokotemperaturowa do przekształcania metanu w wodór i tlenek węgla ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$). Wysoka temperatura przyspiesza reakcję pomiędzy metanem i wodą, aby wychwycić jak najwięcej wodoru. Etap 4: Tlenek węgla i para wodna z reformingu przechodzą do konwertera CO, w celu produkcji dwutlenku węgla i wodoru ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$). Konwerter jest wypełniony wodą i katalizatorem na bazie żelazowo-chromowej, który powoduje rozpad pary wodnej i odprowadzenie tlenu i wodoru. Wodór jest wychwytywany podczas reakcji przyłączenia tlenu do tlenku węgla wytworzonego w reakcji reformingu, w wyniku której powstaje dwutlenek węgla. Etap 5: Wodór jest ostatecznie oczyszczany w jednostce adsorpcji wahań ciśnienia (PSA). Odzyskuje ona wysokiej jakości wodór przy wysokim ciśnieniu, pochłaniając zanieczyszczenia przy niskim ciśnieniu. Urządzenie wykorzystuje złoża stałego absorbentu, jakim jest sito molekularne do oddzielania zanieczyszczeń ze strumienia



Odzyskiwanie i oczyszczanie wodoru w wysokim ciśnieniu podczas gdy adsorpcja zanieczyszczeń następuje w niskim ciśnieniu



Monitoring gazów

CO CO₂ CH₄

Analizator pomiarów ciągłych zawartości CO / CO₂ / CH₄ w wodorze na poziomie ppb



GA-370

Rysunek 1. Działanie stacji oczyszczania wodoru w miejscu instalacji.

Dlaczego warto mierzyć CO podczas adsorpcji wahań ciśnienia

CO jest jednym z najbardziej niepożądanych zanieczyszczeń w ogniwach paliwa wodorowego, z powodu trudności w usunięciu i zatrucia katalizatora, które mogą prowadzić do spadku napięcia. W normach jakości wodoru ISO-14687 (tabela 2: ISO14687-3:2019) wymienionych jest wiele zanieczyszczeń, które należy monitorować w bardzo niskich stężeniach, jednakże monitorowanie każdego zanieczyszczenia jest bardzo trudne i kosztowne.

Rozwiązaniem jest metoda zarządzania zanieczyszczeniami (tabela 3), która jest określona w normie ISO. Metoda jest oparta na indeksie, którego wyznacznikiem jest składnik usuwany w najmniejszym stopniu na etapie oczyszczania wodoru i łatwo się mieszający z produktem. Tlenek węgla, będący jednym z zanieczyszczeń wodoru, jest określany wyznacznikiem dla indeksu. Wysoką jakość wodoru można uzyskać poprzez ciągły monitoring stężenia CO, za pomocą analizatora podczerwieni. Powodem, dla którego CO jest składnikiem najmniej usuwanym/wyznacznikiem dla indeksu, jest fakt, że jest to składnik przebijający złożę w PSA. Gdy adsorbent w adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA), osiągnie poziom nasycenia i pogorszą się warunki jego pracy, wówczas CO wydobywa się z niego jako pierwszy.

Analizator gazów śladowych (GA-370) firmy HORIBA służy do monitorowania istotnego składnika zanieczyszczenia wodoru, jakim jest CO, Tlenek węgla należy kontrolować na wylocie z w jednostki adsorpcji wahań ciśnienia.

Wiele składników zanieczyszczających o wysokiej czułości → **Wysoki koszt**

Oszczędność kosztów poprzez monitoring zanieczyszczeń, gwarancja kontroli jakości

Składnik	Norma (umol/mol = ppm)
Wodór	99,97%
H ₂ O	5 ppm
Węglowodory (konwersja do CH ₄)	2 ppm
O ₂	5 ppm
He	300 ppm
N ₂ , Ar	300 ppm
CO ₂	2 ppm
CO	0,2 ppm
H ₂ S	0,004 ppm
HCHO	0,2 ppm
HCOOH	0,2 ppm
NH ₃	0,1 ppm
Związki halogenowe ogółem	0,005 ppm
Pył	1 mg/kg

Tabela 2. ISO 14687-3:2019.

Zanieczyszczenie	Moment przebiecia (min)
CO	1,3
CH ₄	1,8
CO ₂	2,3
C ₃ H ₆	6,8
NH ₃	60
H ₂ O	1154
H ₂ S	48 godzin lub więcej
HCHO	
HCOOH	

Tabela 3. ISO Metoda zarządzania zanieczyszczeniami.

Referencje: JXTG Technical Review Vol.60 No.01 (March 2018). Development of a new quality control method for ENEOS Hydrogen

Konfiguracja analizatora HORIBA

Analizator gazów śladowych GA-370, daje potężne rozwiązanie analityczne do ciągłego monitoringu CO na poziomie sub-ppb, na wyjściu z jednostki adsorpcji wahań ciśnienia (PSA). Wykorzystuje on zasadę zwaną krzyżową modulacją podwójnej wiązki nie-dyspersyjnej podczerwieni. Technologia ta cechuje się zerowym dryftem i niezawodnym, ultraczułym wykrywaniem śladowych ilości cząsteczek zanieczyszczeń, żeby zapewnić dobrą jakość wodoru, wytwarzanego przez ogniwa paliwowe. Zaprojektowany przez firmę HORIBA analizator nie wymaga rutynowych cykli kalibracji i zapewnia długoterminowy stabilny pomiar oraz ciągle bezobsługowe działanie. Każdy element w analizatorze został wybrany w taki sposób, aby zapewnić najwyższą niezawodność, dokładność i czułość, żeby usatysfakcjonować najbardziej wymagające branże i zastosowania. Ekonomiczne, wyjątkowo stabilne i ultra wrażliwe rozwiązanie dla zarządzania i kontroli, w trakcie wytwarzania wysokiej jakości wodoru.



Rysunek 2. Analizator gazów śladowych GA-370.

Zakres	0-1/2/5/10 ppm
Min zakres	0-1 ppm
Wybór zakresu	4 zakresy
Powtarzalność	± 0,02 ppm
Liniowość	± 0,02 ppm
Dryft zera (tydzień)	± 0,03 ppm
Dryft span (tydzień)	± 0,03 ppm

Tabela 4. Specyfikacja.

Zasada działania.

Analizator podczerwieni z krzyżową modulacją i podwójną wiązką.

Cząsteczki złożone z różnych atomów są znane z pochłaniania światła podczerwonego, w określonym zakresie długości fal.

Nie-dyspersyjny analizator podczerwieni (NDIR) wykorzystuje właściwości fizyczne cząsteczek. W próbce gazowej wykonuje on pomiar absorpcji światła podczerwonego w określonej długości fali dla CO, CO₂ i/lub CH₄ i zapewnia ciągły odczyt ich stężenia.

Standardowa technika NDIR wykorzystywała kiedyś dwie cele pomiarowe i mechaniczny modulator wiązki lasera, służący do modulacji sygnału.

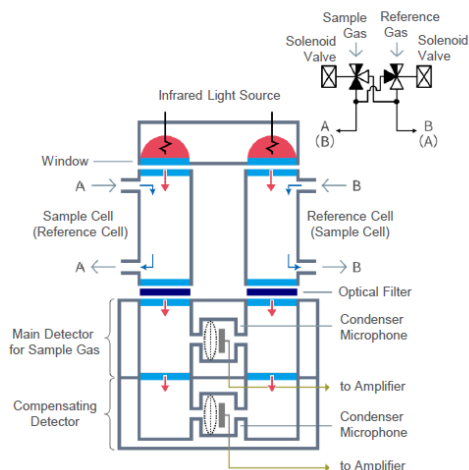
Oryginalny NDIR firmy HORIBA wykorzystujący technikę krzyżowej modulacji jest wyposażony w jedną komorę pomiarową. Istotnym elementem konstrukcyjnym jest elektrozawór, który przełącza się w stałych odstępach czasu i wprowadza naprzemiennie gaz pomiarowy i gaz odniesienia (gaz zerowy) do komory pomiarowej. W tej metodzie, podział na pomiar próbki gazowej oraz gaz odniesienia został wyeliminowany. Ta sama ścieżka optyczna naprzemiennie działa jako ścieżka pomiarowa oraz ścieżka odniesienia. Obecność CO, CO₂ i/lub CH₄ w próbce gazu generuje różnicę w natężeniu światła, które dociera do detektora, gdy cęła jest wypełniona próbką gazu w porównaniu z sytuacją, gdy cęła jest wypełniona gazem odniesienia. Różnica ta powoduje ruch membrany w detektorze, co odpowiada wartości stężenia.

Ta technika pomiarowa eliminuje potrzebę instalacji mechanicznego modulatora wiązki oraz regulacji optycznych, umożliwia zerowy dryft dla pomiarów, zwiększa czułość i zapewnia długoterminową stabilność.

Podczerwień NDIR z krzyżową modulacją i podwójną wiązką, jest tą samą techniką, co modulacja krzyżowa opisana powyżej, ale zamiast jednej komory pomiarowej, gaz pomiarowy i gaz odniesienia wprowadzane są naprzemiennie do dwóch komór pomiarowych (rysunek 3). Dostarczanie sygnału z dwóch komór pomiarowych, powoduje uzyskanie podwójnej ilości sygnału, co przekłada się na dużą czułość pomiaru.

Ponadto, stosunek sygnału do szumu jest znacznie lepszy, ponieważ wyeliminowany został mechaniczny modulator wiązki, który miał tendencję do tworzenia znaczących szumów w konwencjonalnym NDIR.

W tej technologii przyjęty został również system podwójnego detektora, aby zminimalizować interferencje ze współistniejącymi, innymi nie mierzonymi komponentami w próbce gazu. Detektor kompensacyjny znajduje się za detektorem głównym. Sygnał składowej pomiarowej i składowej interferencyjnej jest odczytywany przez detektor główny, natomiast sygnał składnika interferencyjnego jest odczytywany tylko przez detektor kompensacyjny. Sygnały te są wzmacniane i obliczane przez odejmowanie, żeby wyodrębnić dane wyjściowe tylko dla składnika pomiarowego. Taka konstrukcja podwójnego detektora umożliwia bardzo dokładny pomiar i precyzję na poziomie ppb.

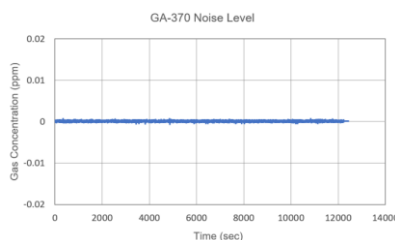


Rysunek 4. Schemat przepływu w technice pomiarowej nie dyspersyjnej podczerwieni z podwójną wiązką oraz modulacją krzyżową.

Poziom szumów w analizatorze podczerwieni NDIR z krzyżową modulacją i podwójną wiązką.

Wykres poniżej pokazuje poziom szumów w technice modulacji krzyżowej z podwójną wiązką NDIR. Na pierwszy rzut oka widać, że poziom szumów jest równy zero i odczyt analizatora jest wyjątkowo stabilny.

Reasumując, modulacja krzyżowa z podwójną wiązką NDIR, oryginalna technologia firmy HORIBA, gwarantuje długoterminową stabilność, brak szumów oraz brak dryftu nawet podczas pomiaru stężeń śladowych substancji dla czystych gazów.



Wykres 1. Poziom szumów w analizatorze podczerwieni NDIR z krzyżową modulacją i podwójną wiązką.

Technika pomiarowa MLU:

Kompletne systemy oraz przyrządy do pomiarów w emisji i imisji zanieczyszczeń do powietrza. Przenośne przyrządy pomiarowe (GC, PID, FTIR, NDIR), poborniki pyłu. Serwis i kalibracja przyrządów pomiarowych.

MLU

MLU

dostarcza i serwisuje
kompletne systemy
monitoringu
zanieczyszczeń do
powietrza
oraz aparaturę procesową

MLU Polska:
ul. Połomińska 16
40-585 Katowice
Polska

<https://www.mlu.pl>

biuro@mlu.pl

tel. +48 32 25 19 354



**Monitoring gazów
śladowych.
Kontrola jakości H₂.**

HORIBA
Process & Environmental