

THE HYDROGEN AND FUEL CELL CENTER



Projektcheck: H2Fuel

NOW Webinar

Dr. Christian Spitta

Duisburg, 30.06.2020



Zur Person

Dr. Christian Spitta

- Abteilungsleiter Wasserstoffinfrastruktur
- Seit 2002 am ZBT beschäftigt
- Davor Projektmanager für Energiemanagement-Systeme bei der Steag encotec IT





Agenda

1. Überblick über H2Fuel
2. Brennstoffzellen-Untersuchungen
3. Online-Sensor
4. Kostenmodell

Eckdaten

H2Fuel

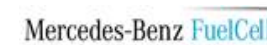
Pränormative Forschungsarbeiten zur Schaffung einer Datengrundlage zur notwendigen Anpassung der ISO-Norm für die Wasserstoffabgabequalität an Tankstellen unter Berücksichtigung aktueller und zukünftiger Brennstoffzellenkonfigurationen sowie der Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems

Konsortium

- Partner: ZBT (Koordination), ISE, ZSW, LBST & HHUD
- Ass. Partner: Mercedes Benz FC, Toyota, BMW & Ford

Projektbeginn

- November 2019 (36 Monate)



TOYOTA



Motivation

- Maßgebliche Basis der europaweit verbindlichen Wasserstoff-Abgabequalität an Wasserstoff-Tankstellen sind die ISO 14687:2019 bzw. die EN 17124:2018.

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [µmol/mol]
Water	5
Total Hydrocarbons	2
Methane	100
Oxygen	5
Helium	300
Argon	300
Nitrogen	300
Carbon Dioxide	2
Carbon Monoxide	0.2
Total sulphur compounds	0.004
Formaldehyde	0.2
Formic Acid	0.2
Ammonia	0.1
Halogenated compounds	0.05

Motivation

Frage

Welche beiden Verunreinigungen haben die höchste Schadwirkung auf die Brennstoffzelle?

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]
Water	5
Total Hydrocarbons	2
Methane	100
Oxygen	5
Helium	300
Argon	300
Nitrogen	300
Carbon Dioxide	2
Carbon Monoxide	0.2
Total sulphur compounds	0.004
Formaldehyde	0.2
Formic Acid	0.2
Ammonia	0.1
Halogenated compounds	0.05

Motivation

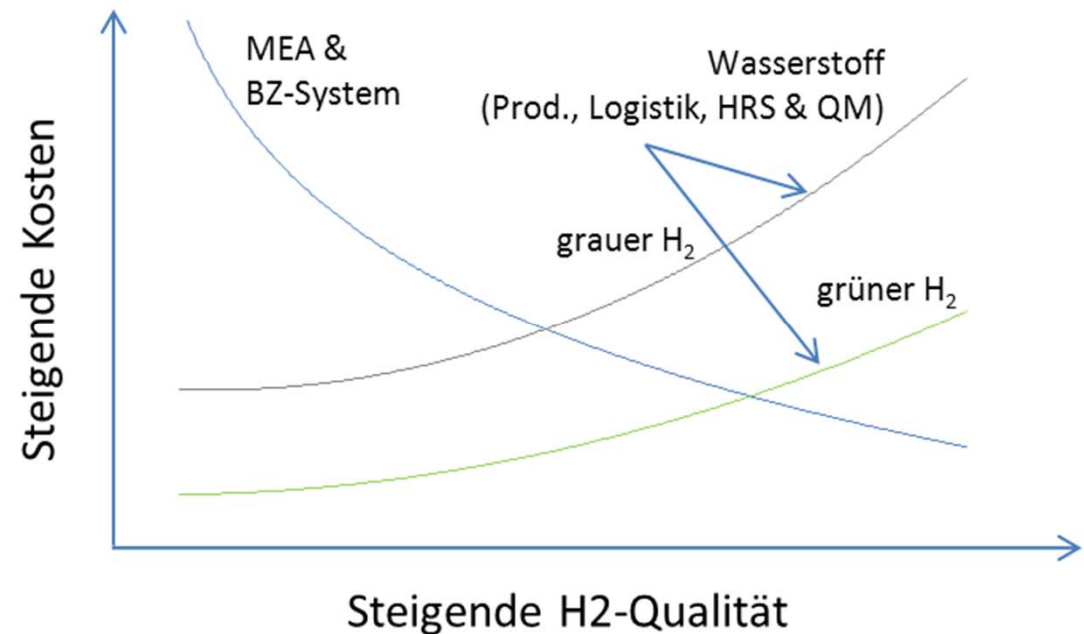
Antwort

Schwefelkomponenten und
Kohlenmonoxid

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]
Water	5
Total Hydrocarbons	2
Methane	100
Oxygen	5
Helium	300
Argon	300
Nitrogen	300
Carbon Dioxide	2
Carbon Monoxide	0.2
Total sulphur compounds	0.004
Formaldehyde	0.2
Formic Acid	0.2
Ammonia	0.1
Halogenated compounds	0.05

Motivation

- Die dort hinterlegten Grenzwerte berücksichtigen jedoch keine aktuellen BZ-Konfigurationen, anwendungsnahe Fahrweisen sowie Gesamtsystemkosten.
- Dieser Umstand kann einerseits zu einer reduzierter Laufleistung heutiger bzw. zukünftiger BZ-Antriebsstränge führen.
- Andererseits sind gültige Grenzwerte ggf. zu gering definiert, wodurch sich erhöhte H₂-Bereitstellungskosten ergeben



Ziele

- Erarbeitung neuer, technisch und wirtschaftlich geeigneter Grenzwerte der in der ISO 14687 beschriebenen Schadkomponenten auf Basis von
 - **Umfangreichen Schadgas-Untersuchungen** mit dynamischen Fahrzyklen an Brennstoffzellen mit heutigen und zukünftigen MEAs-Konfigurationen
 - Entwicklung eines **kostengünstigen Onlinesensors** für Tankstellen
 - Aufbau eines **Kostenmodells** zur Ermittlung der TCOs und des Trade-Offs zwischen H2-Kosten (inkl. H2-Qualitätssicherung) und BZ-Kosten (Katalysatorbeladung)
- **Schaffung einer Datengrundlage zur notwendigen Anpassung ISO-Norm unter Berücksichtigung relevanter MEAs sowie marktfähiger TCO.**

Brennstoffzellen- Untersuchungen

BZ-Untersuchungen – Methodik

- Einzeller- und Shortstack-Untersuchungen
- Tests mit Einzelschadgasen und Cocktails in unterschiedlichen Konzentrationen
- Einsatz grafitischer/metallischer Bipolarplatten & 2-3 MEA-Konfigurationen
- Dynamisches Testprotokoll
- Regenerationsverfahren sowie Referenz- und Vergleichsmessungen

Phase 1

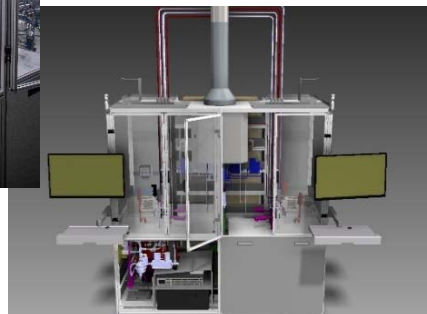
- Untersuchungen an Einzelzellen mit grafitischen BPP & Shortstacks
- Ziel: Datenbasis zur Identifikation neuer technischer Schadgasgrenzwerte auf EZ-Ebene & erste Untersuchung der Übertragbarkeit auf Vollformat-Zellen

Phase 2

- Untersuchungen an Einzelzellen mit metallischen BPP, Shortstacks sowie Along-the-Channel-Zellen (kanallängenabhängige Degradations-Effekte).
- Ziel: Verifikation der Übertragbarkeit der Ergebnisse der EZ-Versuche mit Graphit-BPP auf Ergebnisse mit Metall-BPP und mit Vollformat-Zellen

BZ-Untersuchungen – Prüfstände

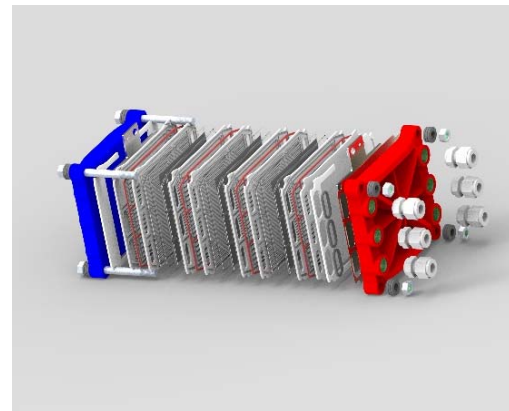
	ZBT	ZSW	ISE
Hersteller, Typ	Eigenbau	Greenlight G60, G100 & G200	Eigenbau
Anzahl Prüfplätze	4 Single cell	1 Single cell 4 Shortstacks	3 Single cell 1 ATC-Cell
Automatisierter Betrieb	24/7	24/7	24/7
Besonderheit	Bis zu 4 Schadgas-MFCs Aufstellung im Analytiklabor	Bis zu 3 Schadgas-MFCs	Bis zu 2 Schadgas-MFCs



BZ-Untersuchungen – Stackplattformen

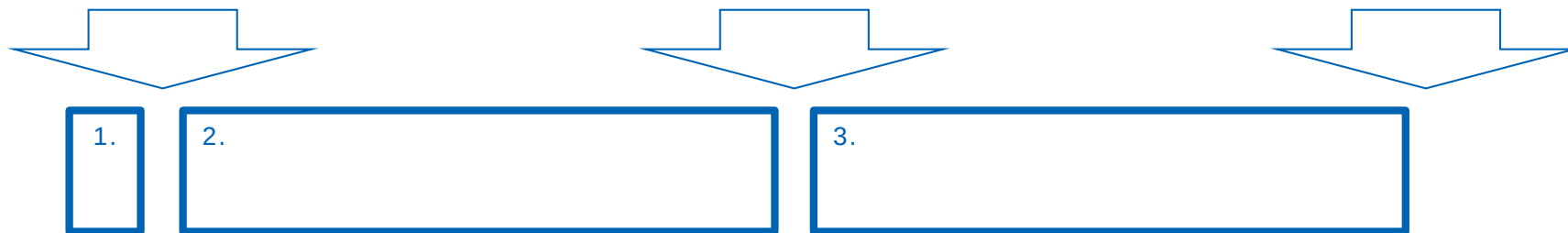
Phase 1	ZBT	ZSW	ISE
Plattform	Baltic Fuel cell	Eigene Zelle	Baltic HighAmp
Bipolarplatte	grafitisch Mäander	grafitisch 3-Mäander	grafitisch linear
Aktive Fläche	25 cm ²	100 cm ²	12 cm ²

Phase 2	ZBT	ZSW	ISE
Plattform	Baltic Fuel cell	Kommerziell verfügbarer Shortstack	“Along-the-channel” (ATC) Zelle
Bipolarplatte	metallisch Mäander	metallisch (proprietäres FF)	grafitisch linear
Aktive Fläche	25 cm ²	195 cm ² VFZ	25 Segmente à 2 cm ²



BZ-Untersuchungen – Testprotokolle

1. Break-In + Konditionierung (ca. 2 d) => U/I (begin of test)
2. Stationär (ca. 300 h – drei Lastpunkte alternierend) => U/I (mid of test)
3. Dynamisch (ca. 250 h FC-DLC) => U/I (end of test)



- Zuerst Reinstgas (Referenzpunkt für MEA / Zell-Hardware / Teststand)
- Folgend mit Schadgas nach Testmatrix => Delta zu Referenz ergibt den Einfluss

Dieses Protokoll wurde im Rahmen des von der FVV geförderten “Anforderungen an die Kathodenluftqualität für LT-PEM Brennstoffzellen”
FVV-Nr. 1295 / IGF-Nr. 6012950 entwickelt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

BZ-Untersuchungen - Schadgase

Schadgaskomponenten

- Kohlenmonoxid (CO)
- Schwefelspezies (Schwefelwasserstoff H_2S , Carbonylsulfid COS)
- Halogenverbindungen (Chlormethan H_3CCl , Trichlormethan HCCl_3)
- Kohlenwasserstoffe (Toluol C_7H_8)
- Ameisensäure (HCOOH)
- Formaldehyd (HCHO)
- ...
- Cocktails der Einzelspezies
- Cocktails der Einzelspezies mit Stickstoff bzw. Sauerstoff

Konzentrationen

- 1/5, 1 and 5 x der ISO-Konzentrationen

BZ-Untersuchungen – H₂-Analytik



Analytikmethoden am ZBT

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]	Analytical Method	Detection Limit [μmol/mol]
Water	5	QCM	1**
Total Hydrocarbons	2	GC-PED	0.01*
Methane	100	GC-PED	0.01
Oxygen	5	GC-PED	0.012
Helium	300	EI-MS	0.0041*
Argon	300	GC-PED	0.05
Nitrogen	300	GC-PED	0.05
Carbon Dioxide	2	IMR-MS	0.987**
Carbon Monoxide	0.2	GC-PED	0.01
Total sulphur compounds	0.004	TD-GC-SCD	0.0002 (H ₂ S)
Formaldehyde	0.2	IMR-MS	0.01
Formic Acid	0.2	IMR-MS	0.01
Ammonia	0.1	IMR-MS	0.01
Halogenated compounds	0.05	IMR-MS	0.01 (CHCl ₃)

* Manufacturer specifications

** further optimization is in progress

Analytikmethoden am ZSW

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]	Analytical Method	Detection Limit [μmol/mol]
Water	5	Chilled Mirror	< 0,4
Total Hydrocarbons	2	FID	< 0,03
Methane	100	GC-PDHID	< 0,03
Oxygen	5	GC-PDHID	< 0,1
Helium	300	GC-TCD	< 10
Argon	300	GC-PDHID	< 0,2
Nitrogen	300	GC-PDHID	< 0,2
Carbon Dioxide	2	GC-PDHID	< 0,1
Carbon Monoxide	0.2	OFCEAS	0,001
Total sulphur compounds	0.004	TD-GC-FPD	0,001
Formaldehyde	0.2	OFCEAS	0,001
Formic Acid	0.2	OFCEAS	0,001
Ammonia	0.1	OFCEAS	0,003
Halogenated compounds	0.05	GC-ECD	< 0,02

BZ-Untersuchungen – H₂-Analytik



Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]	Analytical Method	Detection Limit [μmol/mol]
Water	5	QCM	1**
Total Hydrocarbons	2	GC-PED	0.01*
Methane	100	GC-PED	0.01
Oxygen	5	GC-PED	0.012
Helium	300	EL-MS	0.0041*
Argon	300	GC-PED	0.05
Nitrogen	300	GC-PED	0.05
Carbon Dioxide	2	IMR-MS	0.987**
Carbon Monoxide	0.2	GC-PED	0.01
Total sulphur compounds	0.004	TD-GC-SCD	0.0002 (H ₂ S)
Formaldehyde	0.2	IMR-MS	0.01
Formic Acid	0.2	IMR-MS	0.01
Ammonia	0.1	IMR-MS	0.01
Halogenated compounds	0.05	IMR-MS	0.01 (CHCl ₃)

* Manufacturer specifications
** further optimization is in progress

Impurity	ISO 14687:2019 EN 17124:2018 [μmol/mol]	Analytical Method	Detection Limit [μmol/mol]
Water	5	Chilled Mirror	< 0,4
Total Hydrocarbons	2	FID	< 0,03
Methane	100	GC-PDHID	< 0,03
Oxygen	5	GC-PDHID	< 0,1
Helium	300	GC-TCD	< 10
Argon	300	GC-PDHID	< 0,2
Nitrogen	300	GC-PDHID	< 0,2
Carbon Dioxide	2	GC-PDHID	< 0,1
Carbon Monoxide	0.2	OFCEAS	0,001
Total sulphur compounds	0.004	TD-GC-FPD	0,001
Formaldehyde	0.2	OFCEAS	0,001
Formic Acid	0.2	OFCEAS	0,001
Ammonia	0.1	OFCEAS	0,003
Halogenated compounds	0.05	GC-ECD	< 0,02

Der erfolgreiche Aufbau der Labore erfolgte im Rahmen des vom BMVI geförderten Projekts

„Hy-Lab –

Entwicklung und Aufbau von zwei unabhängigen Laboren zur Wasserstoffqualitätsmessung gemäß internationaler Standards“

⇒ NOW-Webinar zur Projektvorstellung voraussichtlich im Herbst

Online-Sensor

Online-Sensor

Frage

Welche Komponenten werden für die Onlineüberwachung am häufigsten adressiert

- Ammoniak,
- Kohlenmonoxid,
- Sauerstoff,
- Schwefelwasserstoff,
- Stickstoff,
- Wasser?

Online-Sensor

Antwort

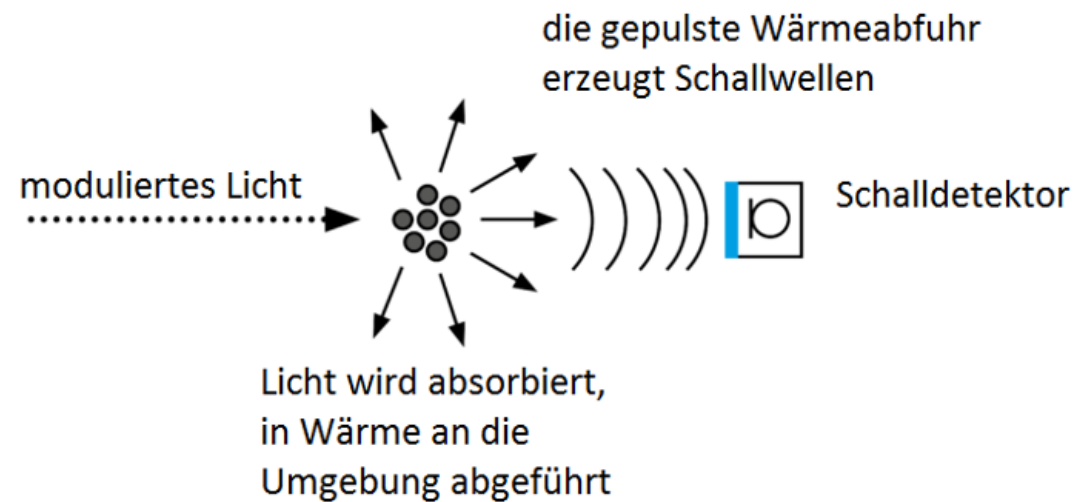
- Kohlenmonoxid => Leitverunreinigung Reformierung
 - Schwefelwasserstoff => Starkes Katalysatorgift & Ausgasungen aus Tankstellenkomp.
 - Stickstoff
 - Wasser
 - Sauerstoff
- } => Leitverunreinigungen Elektrolyse, Tankstellenbetrieb

Online-Sensor – Photoakustik-Spektroskopie

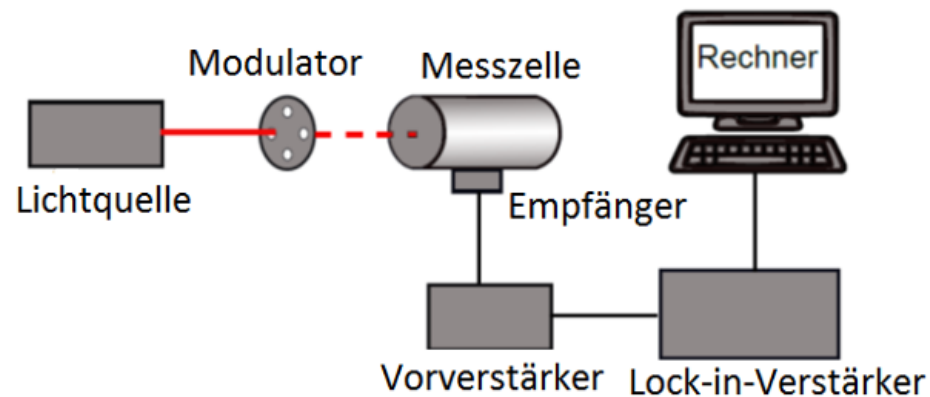
Messprinzip

PAS:

Prinzip:



Messaufbau



Online-Sensor – Methodik

- Entwicklung Messzelle für atmosphärischen Druck
- Weiterentwicklung für Hochdruck



Aufnahme der Stimmgabel im
oberen Teil des Swagelok-Verbinders

Testzelle

Kostenmodell

Kostenmodell – Methodik

AP 6.1 Definition der H₂-Pfade

- Definition, qualitative Beschreibung und Parametrisierung von potenziellen H₂-Bereitstellungspfaden und BZ-Stack-Infos

AP 6.2 Qualitätsmanagement über H₂-Pfade

- Identifizierung potenzieller Schadstoffe entlang der H₂-Bereitstellungspfade
- Qualitative Beschreibung der Schadstoffe auf die Brennstoffzelle
- Beschreibung unterschiedlicher Maßnahmen zur Analyse und Reinigung von Wasserstoff
- Untersuchung des Kostenbeitrags von H₂-Analyse und -Reinigungskosten.

AP 6.3 Wirtschaftlichkeitsanalysen

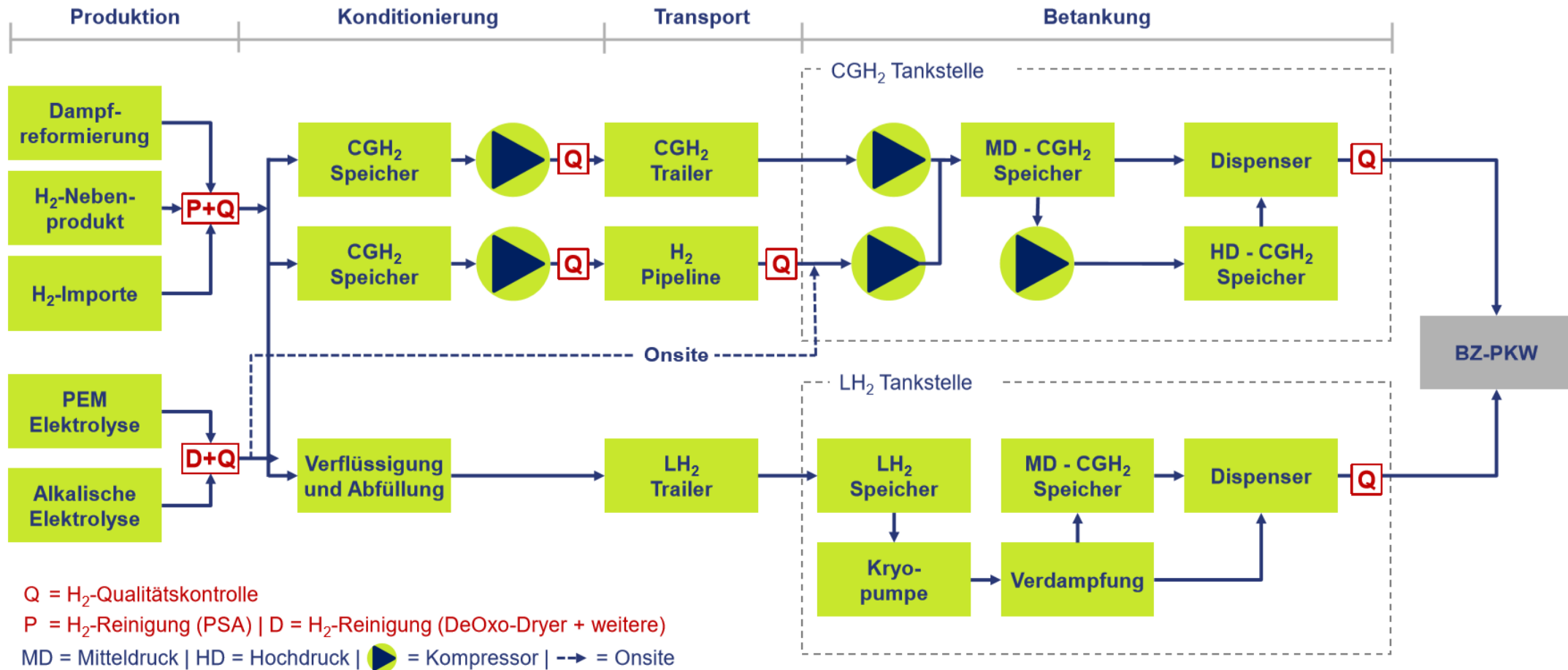
- Ermittlung von Kosten der Produktion und Verteilung von Wasserstoff aus AP 6.1
- Vergleich/ Abgleich mit Kosten des H₂-Qualitätsmanagements aus AP 6.2

⇒ H₂-Abgabepreis in Abhängigkeit der Bereitstellung & H₂-Qualität

AP 6.4 Kosten-Trade-off H₂-Pfade und BZ-Katalyse

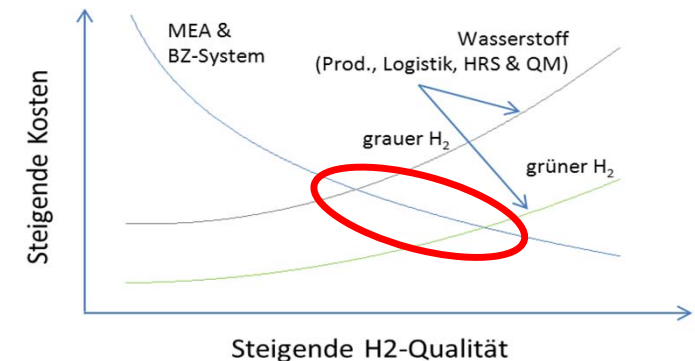
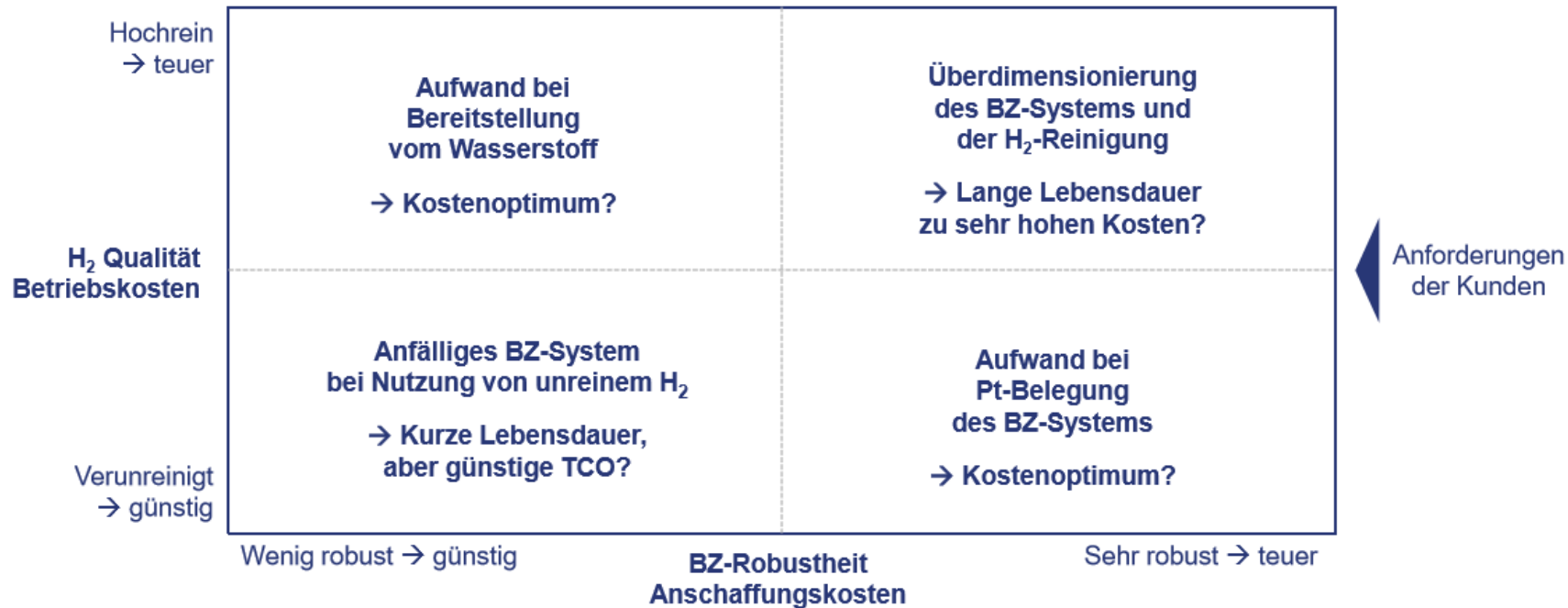
- Vergleich der Kosten der H₂-Bereitstellung inkl. des Qualitätsmanagements mit den Kosten verschiedener Auslegungen des BZ-Stacks (verbesserte Katalyse auf Basis der von den Automobilpartnern erhaltenen Daten)

Kostenmodell – Übersicht H₂-Pfade



© Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH

Kostenmodell – Analyse-Matrix BZ-Robustheit vs. H₂-Qualität



THE HYDROGEN AND FUEL CELL CENTER



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Straße 201 / D-47057 Duisburg

Dr. Christian Spitta

+49 203 7598 – 0 / info@zbt.de

WWW.ZBT.DE

Supported by:

Ministerium für
Kultur und Wissenschaft
des Landes Nordrhein-Westfalen

