

Spektroskopische Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffqualität

Spectroscopic methods for hydrogen purity monitoring

Valentin Wittstock, Tobias Meinert, Benjamin Scherer

Endress+Hauser Digital Solutions (Deutschland) GmbH, Freiburg, Deutschland, benjamin.scherer@endress.com

Kurzfassung

Die Messung von Verunreinigungen in Wasserstoff stellt aufgrund der geringen zulässigen Grenzwerte im ppm bis ppb Bereich eine Herausforderung dar. Hier wird ein Überblick über spektroskopische Methoden gegeben, die eine kontinuierliche Überwachung verschiedener Komponenten ermöglichen. Erste Ergebnisse basierend auf einem photakustischen Messsystem und einem System basierend auf Photothermie werden vorgestellt.

Abstract

The low detection limits in the ppm to ppb range needed for hydrogen purity monitoring is a big challenge. Here, an overview of different spectroscopic methods that enable continuous monitoring of various contaminants is given. First results based on a photoacoustic system as well as on a photothermal approach are presented.

Verunreinigungen in Wasserstoff können bereits in sehr kleinen Mengen schädlich für Brennstoffzellen sein. Zulässige Grenzwerte sind in der ISO 14687 definiert, umfassen eine Vielzahl verschiedener Verunreinigungen und liegen überwiegend im ppm oder gar ppb Bereich. Dadurch ergeben sich hohe Anforderungen an Messsysteme zur Überwachung der Grenzwerte, die meist nur mit aufwendigen Laborgeräten wie z.B. Gaschromatographen erreicht werden können. Bei der Herstellung von Wasserstoff durch Dampfreformierung ist die wichtigste Verunreinigung Kohlenmonoxid, das auch gleichzeitig als Indikator für weitere Verunreinigungen herangezogen werden kann und idealerweise kontinuierlich überwacht werden sollte. Mögliche Verunreinigungen bei der Herstellung durch Elektrolyse, Transport und Wartungsvorgängen sind hingegen vorwiegend Feuchte, Sauerstoff und Stickstoff.

Für die niedrige Nachweisgrenze von 20 ppb CO in H₂ benötigt man mit Methoden der Absorptionsspektroskopie lange optische Weglängen, die entweder mit Multirefleksionszellen oder optischen Resonatoren erreicht werden können. Solche Systeme benötigen dann allerdings ein großes Samplevolumen. Aus diesem Grund wird hier ein Messsystem basierend auf einer resonanten Photoakustikzelle und einem Interbandkaskadenlaser (ICL), der auf der Hauptabsorptionsbande von CO bei 4.6 µm emittiert, vorgestellt. Wasserstoff als Matrix stellt für resonante Photoakustiksysteme einen Spezialfall dar. Die Resonanzfrequenz erhöht sich aufgrund der höheren Schallgeschwindigkeit um ca. den Faktor 4, was sich ungünstig auf den Einfluss der bei dem CO-Molekül ungewöhnlich langen Relaxationszeit auswirkt. Die hohe spezifische Wärmekapazität von Wasserstoff erhöht den Einfluss von Wandeffekten was zu einer Verringerung der akustischen Güte, der Zellkonstante und damit der Sensitivität der photoakustischen Messung führt.

Es werden erste Messergebnisse und Charakterisierungen des Messsystems vorgestellt und mit anderen spektroskopischen Verfahren verglichen.

Aufgrund des verwendeten Mikrofons sind photoakustische Systeme stets auf extraktive Messverfahren und geringen Gasdruck beschränkt. Speziell bei der Messung von Spurenfeuchte ist die Probenahme aufwändig, da das Vorhandensein von Restfeuchte im Messsystem und dessen Zuleitung durch Heizen oder lange Spülzeiten ausgeschlossen werden muss. Mit der Methode der auf einem Fabry-Perot-Interferometer basierenden photothermischen Messung kann die Erwärmung des Analyten durch Absorption von Laserstrahlung anhand einer Messung des Brechungsindex bestimmt werden [1]. Die Brechungsindexänderung durch Absorption wird dabei durch eine Verschiebung der optischen Resonanzfrequenz des Interferometers gemessen, die mit einem zweiten Laser abgefragt wird. Dadurch ist weder eine akustische Resonanz noch die Verwendung eines Mikrofons nötig, was sowohl eine Insitu-Anwendung, als auch die Messung bei höheren Drücken ermöglicht. Hier werden erste Ergebnisse eines solchen Systems am Beispiel Feuchtemessung vorgestellt und eine Bewertung dieser Technologie vorgenommen

1 Literatur

- [1] Johannes P. Waclawek, Christian Kristament, Harald Moser, and Bernhard Lendl, "Balanced-detection interferometric cavity-assisted photothermal spectroscopy," Opt. Express 27, 12183-12195 (2019)