

# Stanovení čistoty H<sub>2</sub>, včetně jeho vzorkování z vysokých tlaků

*Ing. Karel Borovec, PhD.*

*VSB – TU Ostrava,*

*CEET, Výzkumné energetické centrum*

*17.listopadu 2172/15*

*708 00 Ostrava*

*e-mail: karel.borovec@vsb.cz*

## **Abstrakt**

*S výrobou vodíku z různých zdrojů úzce souvisí jeho kvalitativní požadavky, což má přímý vliv na účinnost palivových článků a jeho další využití při výrobě energie. VEC vyvinula a akreditovala metodiku pro kontinuální stanovení čistoty H<sub>2</sub>, včetně jeho vzorkování z vysokých tlaků. V příspěvku je popsána jednak technika kontinuální analýzy plyných nečistot, metodou OFCEAS, která díky parametrům v měřicí cele a zakřivením zrcadel umožňuje analýzu stopových koncentrací nečistot ve vodíku, včetně kyslíku, což bylo doposud, v případě IR detekce, nemožné a jednak technika odběru vodíku z vysokého tlaku pro on-line analýzu čistoty.*

## **1. ÚVOD**

Výroba vodíku a jeho následné využití ve vodíkových palivových článcích nabízejí potenciál pro čistý, uhlíkově neutrální transport a stacionární aplikace palivových článků, přičemž poskytnout čistý zdroj vodíku může být problematické. Kontaminanty vnesené do výroby a v rámci řetězce dodávek vodíku mohou poškodit následné palivové články, zkrátit životnost jejich součástí, a dokonce zvýšit znečištění. Identifikace a kvantifikace těchto nečistot se rychle stává středem zájmu analytických laboratoří.

Hlavním cílem předkládaného příspěvku je prezentace akreditované metodiky odběru **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, při vysokých tlacích s navazujícím mobilní systém pro analýzu jeho znečištění.

### **1.1 Odběr vodíku z vysokých tlaků**

Současný stav poznání je odkázán na normativní zpracování viz ČSN ISO 19880-1: 2020 Plyný vodík – Čerpací stanice – Část 1: Obecné požadavky, kde jsou uvedeny možné techniky odběru a stanovení plyných a tuhých částic ve vyrobeném vodíku.

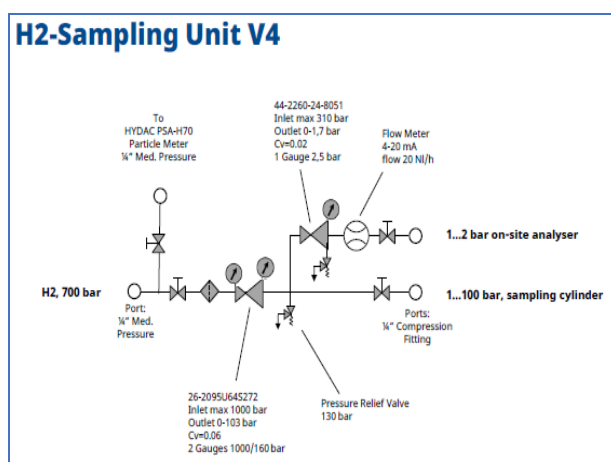
Stávající techniky odběru **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** jsou v normě prezentovány jako výsledky výzkumných projektů, které však nejsou v reálném prostředí k dispozici. Proto byl hlavním cílem řešitelů projektu sestavení, zprovoznění a validace uživatelsky dostupné techniky odběru **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** pro využití v ČR.

### **1.2 Popis metodiky odběru**

Návrh metodiky odběru **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** byl dokončen v první polovině roku 2024. Při její finalizaci byly využity dlouhodobé zkušenosti řešitelů projektu z více než 20leté praxe s přípravou a prováděním akreditovaných postupů v rámci činnosti zkušební laboratoře VŠB-TUO, VEC, č. 1166.3. Bezpečnostní podmínky odběru byly konzultovány

s kolegy z oddělení VEC - Aplikace pro průmysl a municipality, kteří mají zkušenosti s návrhy technologií pro výrobu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** z obnovitelných zdrojů a s firmou APT, spol. s r.o., která v české republice postavila již 3 plnicí vodíkové stanice. Celý metodický postup je popsán ve vnitřní metodice VECV 006. V další části příspěvku budou popsány hlavní části metodiky.

Na vstupu odběrové aparatury **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** je umístěno plnicí hrdlo nádrže, za kterým je T-spojka rozdělující tok vzorku vodíku do dvou větví uzavíratelných ventilů. Levá větev slouží k odtlakování, pravá větev pokračuje přes kovový filtr mechanických nečistot do hlavního redukčního ventilu, ve kterém je snížen tlak plynu z 700 bar na cca 100 bar. Odběrová trasa se dále opět rozděluje na dvě části. První část vede vzorek přes koncový ventil do výstupu určeného pro připojení kovové vzorkovnice příslušným adaptérem. Ve druhé části je zařazen vedlejší redukční ventil snižující tlak plynného vzorku pod 0,5 bar, hmotnostní průtokoměr a koncový ventil. K této části odběrové aparatury **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** je možné připojit kontinuální analyzátoř plynných složek ve vodíku.



Obr. 1 Schéma odběrového systému H2 z vysokých tlaků

Test odběrového systému a zkušební odběry **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** byly provedeny na plnicí stanici **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, umístěné v areálu VŠB-TUO, u budovy Centra energetických a enviromentálních technologií. Funkční vzorek odběrové sestavy, sloužící pro redukcí tlaku **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, byl po dodání z důvodu ověření aktuálního stavu preventivně podroben tlakové revizi, která prokázala mírné netěsnosti na dvou místech před redukčním ventilem ze 700 na 100 bar. Po výměně jedné spojovací trubice a přetěsnění prokázala následná revize tlaku těsnost celého systému, čímž byla splněna podmínka dodavatele plnicí stanice. Provádění kontroly těsnosti odběrové aparatury pomocí ručního detektoru **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** prezentuje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**



Obr. 2 Test těsnosti odběrového panelu

Systém pro redukci tlaku **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** byl na vstupu napojen na plnicí hubici plničky. Na výstupu byla připojena průtočná vzorkovnice Swagelock o objemu 2200 ml. Po napojení proběhla kontrola těsnosti systému samotnou plnicí stanicí dusíkem, a následně byl celý systém tlakován, ještě jednou ověřen na těsnost ručním detektorem a připraven k plnění vzorkovnice vodíkem, viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**



Obr. 3 Systém plnění vodíku do vzorkovnice

Celý proces přípravy a natlakování **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** musel být proveden při odstavení automatického systému řízení plnění samotné plničky **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** v ručním režimu. Je to z důvodu přerušení komunikace software (dále jen SW) mezi plnicí a plněným autem. Ruční provoz plničky **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** byl během 3 testů zajištěn subdodavatelky, firmou APT, spol. s r.o., dodavatelem plnicí stanice. Po naplnění vzorkovnice dle akreditovaného postupu byla vzorkovnice odpojena a celý systém odběru uvolněn od vysokého tlaku. Vzorkovnice byla následně převezena do laboratoře k vlastní analýze odebraného **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Výsledky prezentuje *Tab. 1*. Výsledky prokazují kvalitu měřeného vzorku **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a zároveň kvalitu přípravy vzorkovnice, což prokazuje předpokládaná výše koncentrace  $H_2O$  a  $O_2$ .

označení vzorku		vz. č.1			
laborať		VŠB-TUO		Shoda	Limit
měřená složka	jednotka	výsledek	nejistota		
Moisture (H <sub>2</sub> O)	ppm	5,2	0,4	ANO	5
Oxygen (O <sub>2</sub> )	ppm	1,1	0,8	ANO	5
Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	ppm	0,06	0,02	ANO	2
Carbon Monoxide (CO)	ppm	< 0,002	–	ANO	0,2
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	ppm	0,004	0,002	ANO	0,1
Formaldehyde (HCHO)	ppm	0,02	0,02	ANO	0,2
Formic Acid (HCOOH)	ppm	< 0,02	–	ANO	0,2
Hydrogen Sulfide (H <sub>2</sub> S)	ppm	0,002	0,002	ANO	0,004
Carbonyl Sulfide (COS)	ppb	< 0,002	–	ANO	0,004
Methane (CH <sub>4</sub> )	ppm	< 8,9	–	ANO	100
Hydrogen Chloride (HCl)	ppm	< 0,002	–	ANO	0,05

Tab. 1 Výsledky analýzy čistoty **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Na konci roku 2023 byla podána přihláška funkčního vzoru „Systému odběru plynu z vysokotlakého vedení, včetně kontinuální analýzy“ pod evidenčním číslem ev.č. 034/04-12-2023\_F.

## 2. KONTINUANÍ ANALÝZA ČISTOTY VODÍKU

### 2.1 Princip metody

V rámci přípravy řešeného projektu byl proveden průzkum trhu na analyzátory pro kontinuální měření plynných nečistot ve vodíku. Aparatura s technologií OFCEAS byla začátkem roku 2023 pořízena z vlastních zdrojů VEC a byla připravována a doplněna v rámci řešeného projektu tak, aby splňovala požadavky příslušné normy. Princip měření je založen absorpce světla plyny, přičemž každý plyn má specifické a jedinečné absorpční čáry (spektrální odezva). Několik hlavních rozdílů dělá z OFCEAS techniku, která překonává tradiční techniky. Jsou to zejména vylepšené detekční limity. V tradiční spektrometrii se používají multireflexní cely s optickou dráhou několika metrů. V OFCEAS se používají zrcadla s vysokou odrazivostí, umožňující optickou dráhu několik kilometrů. Technologie OFCEAS umožňuje zesílení signálu emitovaného laserem a současně snížení optického šumu. Díky optimalizaci odstupu signálu od šumu je odezva lineární a stabilní po dlouhou dobu.

Další klíčovou výhodou je malý objem měřicí cely (25 ml). Tím se zkracuje čas potřebný k obnově plynu uvnitř článku. Frekvence měření je 10 Hz, což má za následek velmi krátkou dobu odezvy (několik sekund): značná výhoda při řízení procesu. Seznam měřených složek v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a meze detekce prezentuje Tab. 2.

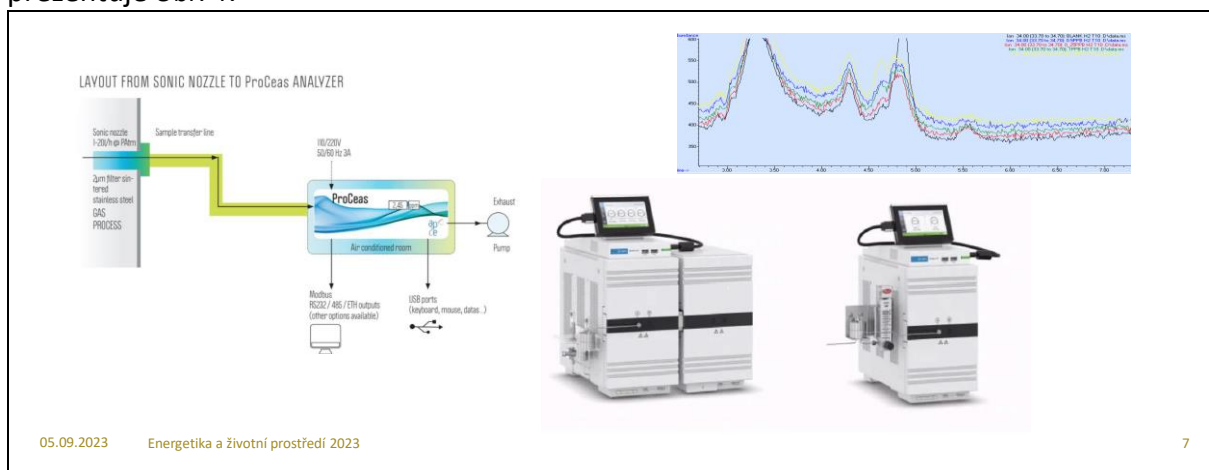
Seznam měřených složek Systém OFCEAS				
Složka	Jednotka	Rozsah	Detekční limit (LOQ)	
H <sub>2</sub> O	ppm	50	≤	0,5
CH <sub>4</sub>	ppm	200	≤	0,05
O <sub>2</sub>	ppm	100	≤	0,1
CO <sub>2</sub>	ppm	10	≤	0,2
CO	ppm	0,2	≤	0,005
H <sub>2</sub> S	ppm	1	≤	0,001
COS	ppm	1	≤	0,001
HCHO	ppm	1	≤	0,01
HCOOH	ppm	10	≤	0,01
NH <sub>3</sub>	ppm	10	≤	0,005
HCL	ppm	10	≤	0,001

Tab. 2 Seznam měřených složek v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a meze detekce

## 2.2 Validace metody

Pro ověření kalibrovaných parametrů byly připraveny u certifikovaného dodavatele kalibračních plynů firmy SIAD, technické plyny s koncentracemi požadovaných složek okolo 100ppm. Tyto pak byly řízeně ředěny certifikovaným systémem Alytech, který umožňuje využít ředícího poměru až 1:10000, což snižuje spotřební náklady při zachování přesnosti.

Pro parametry, které jsou měřeny technikou plynové chromatografie, byly zvoleny následující validační charakteristiky, a to konfirmace identity, mez stanovitelnosti, linearita, přesnost, rozsah, správnost a z nich stanoveny nejistoty měření. Validaci metody dokumentuje validační protokol VP\_2023\_07\_17\_H2\_19072023, který je přílohou dílčí zprávy za rok 2023. Sestavu analyzátorů pro stanovení nečistot v H<sub>2</sub> dle ČSN ISO 19880-1 prezentuje Obr. 4.



Obr. 4 Sestava aparatury pro stanovení nečistot v H<sub>2</sub> dle ČSN ISO 19880-1

## 3. ZÁVĚR

Dosažený dílčí výsledek – akreditovaná metodika stanovení čistoty **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, bude komerčně využita v rámci legislativních požadavků u provozovatelů plnicích stanic pro auta a autobusy, kdy je potřeba např. v ČR min. 1x1/2 roku provést ověření čistoty **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a např. v Polsku je to jednou měsíčně. Dále pak bude metodika využita v rámci řešení dalších projektů zaměřených na zvyšování účinnosti elektrolyzérů, palivových článků a ukládání **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Akreditovaná metodika stanovení čistoty Chyba! **Nenalezen zdroj odkazů.** je v současné době poskytována jen jedním dalším subjektem v ČR, přičemž naše řešení pro analýzu čistoty Chyba! **Nenalezen zdroj odkazů.** z elektrolýzy je mobilní, čímž je umožněna analýza přímo u zdroje vodíku. Analýza čistoty přímo u výrobce minimalizuje možnosti znečištění vzorku Chyba! **Nenalezen zdroj odkazů.** při jeho plnění do speciální vzorkovnice, která se pak převáží k analýze vzorku v laboratoři. V loňském roce byla metodika rozšířena o akreditovaný odběr a analýzu tuhých znečišťujících látek v Chyba! **Nenalezen zdroj odkazů.**

Navržená metodika bude využita ve spolupráci s CDV v Brně v rámci vývoje a tvorby národní certifikované metody stanovení čistoty Chyba! **Nenalezen zdroj odkazů.**

Výsledky prezentované v příspěvku byly získány s podporou Technologické agentury ČR, v rámci projektu: TK05010184-V2 – Metodika odběru H<sub>2</sub> při vysokých tlacích a navazující analýza jeho znečištění– předmětem dílčího výsledku je akreditovaná metodika stanovení čistoty vodíku. Testy prezentované aparatury byly provedeny na plnicí stanici **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** CEET, provozované v areálu kampusu VŠB – TUO.



Obr. 5 Plnicí stanice **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** CEET, testovací vůz VEC - Toyota Mirai

## Literatura

- [1] ČSN ISO 19880-1: 2020 Plynný vodík – Čerpací stanice – Část 1: Obecné požadavky
- [2] ČSN ISO 14687: 2019 Kvalita vodíkového paliva – Specifikace produktu
- [3] <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.043>