Air Liquide

Les méthodes d'analyse des impuretés dans l'hydrogène pour les véhicules à pile à combustible

Sommaire

1 Objectifs **P.2**

2 Résultats **P.3**

3 Principales conclusions **P.5**

4 Étapes prévues **P.6**

5 Air Liquide vous accompagne **P.6**

1 Objectifs

Les véhicules électriques à pile à combustible (FCEV) et les véhicules électriques constituent une alternative plus écologique aux véhicules actuels équipés de moteurs à combustion. L'essor des FCEV se poursuit, avec le développement de plus de 800 stations de ravitaillement en hydrogène dans le monde. En 2022, les trois principales régions sont les suivantes:

- L'Europe, avec 250 stations ouvertes.
- Les États-Unis, avec 100 stations ouvertes, principalement en Californie.
- L'Asie avec 450 stations, principalement au Japon, en Corée du Sud et en Chine.

Le développement des applications lourdes et l'extension des véhicules électriques avec pile à combustible (FCEV) pour les voitures particulières nécessiteront une infrastructure de stations-services hydrogène (HRS) pour fournir une qualité de carburant hydrogène conforme aux attentes des utilisateurs finaux et des constructeurs automobiles.

La qualité de l'hydrogène fourni par le système HRS est essentielle car les impuretés peuvent altérer les performances et la durée de vie des membranes d'échange de protons (PEM) dans les FCEV, ou encore l'infrastructure des FCEV.

Les organismes normatifs ont donc publié des normes de qualité pour l'hydrogène au niveau de la buse du distributeur (pistolet de la station HRS), y compris la norme internationale ISO 14687, mise à jour en 2019, qui donne les spécifications maximales pour l'hydrogène destiné aux véhicules routiers. Celles-ci sont détaillées dans le tableau 1 ci-joint :

Tableau 1. Spécifications maximales pour l'hydrogène destiné aux véhicules routiers

Les composants	Caractéristiques
Indice de combustible hydrogène (fraction molaire minimale)	99,97%
Total des gaz non hydrogènes	300 µmol/mol
Concentration maximale des différents contaminants	
Eau (H_2O)	5 µmol/mol
Hydrocarbures totaux (THC) (à l'exclusion du méthane)	2 µmol/mol
Méthane (CH_4)	100 µmol/mol
Oxygène (O_2)	5 µmol/mol
Helium (He)	300 µmol/mol
Azote (N_2)	300 µmol/mol
Argon (Ar)	300 µmol/mol
Dioxyde de carbone (CO_2)	2 µmol/mol
Monoxyde de carbone (CO)	0.2 µmol/mol
Composés sulfurés totaux (base H_2S)	0.004 µmol/mol
Formaldéhyde (HCHO)	0.2 µmol/mol
Acide formique (HCOOH)	0.2 µmol/mol
Ammoniac (NH_3)	0.1 µmol/mol
Total des composés halogénés (base ions halogénate)	0.05 µmol/mol
Concentration maximale de particules	1 mg/kg

ISO 14687-2019 ; EN 17124:2018 ; SAE J2719_202003

Une norme européenne, EN 17124, a été approuvée en 2018, avec les mêmes niveaux maximaux d'impuretés que dans la norme ISO14687:2019. La SAE, une association internationale qui publie des normes pour la mobilité, a également élaboré une norme pour l'hydrogène destiné aux FCEV applicable aux États-Unis. Elle a été mise à jour en 2020, avec les mêmes niveaux maximaux d'impuretés que dans la norme ISO 14687:2019.

Des réglementations sont appliquées en Europe pour garantir la qualité de l'hydrogène pour les FCEV et le niveau de contaminants dans le carburant hydrogène. Il est devenu obligatoire pour les producteurs ou les fournisseurs d'hydrogène de garantir et de démontrer la qualité de l'hydrogène.

Un système d'assurance qualité doit être mis au point afin d'évaluer la conformité du carburant hydrogène fourni par le HRS à la norme ISO14687, EN 17124 ou SAE J2719 lors du démarrage d'un HRS, en cours d'exploitation et/ou en cas de réclamation du client. Il s'agit de mettre au point des systèmes d'échantillonnage au niveau du pistolet et des méthodes d'analyse adaptées aux faibles niveaux d'impuretés spécifiés dans la norme ISO 14687:2019.

Comme pour tout secteur émergent, il est important d'évaluer l'état actuel des méthodes d'analyse adaptées à la qualité de l'hydrogène et d'évaluer l'écart entre les connaissances actuelles et les exigences politiques.

En 2014, Murugan et Brown ont publié la première revue des méthodes d'analyse de la pureté de l'hydrogène, basée sur la littérature et sur les méthodes internes du National Physical Laboratory, suivi d'un examen par Haloua et al. Ces dernières années, un nombre important de nouvelles méthodes d'analyse de la pureté de l'hydrogène ont été mises au point pour se conformer aux nouvelles normes ISO 14687:2019, EN17124 et SAE J2719. Un certain nombre de méthodes d'analyse de la pureté de l'hydrogène ont également été mises au point et validées par des laboratoires européens dans le cadre du projet européen EMPIR MetroHyVe.

La récente norme internationale ISO 21087:2019 publiée en 2019 a défini un nouvel ensemble d'exigences pour qu'une méthode d'analyse soit adaptée à l'utilisation de l'hydrogène conformément à la norme ISO 14687:2019. Il est donc utile d'examiner les méthodes analytiques publiées à la lumière des nouvelles exigences de la norme ISO 21087:2019.

L'objectif est de faire le point sur les techniques analytiques permettant d'assurer la qualité des FCEV. En outre, l'article d'examen par les pairs fournira un retour d'information sur les méthodes analytiques actuellement utilisées par les laboratoires d'analyse de la pureté de l'hydrogène. Il mettra en évidence la mise en œuvre de méthodes analytiques dans les laboratoires de pureté de l'hydrogène en 2020 à l'aide d'une enquête auprès des laboratoires effectuant l'analyse de l'hydrogène.

L'examen portera uniquement sur les impuretés gazeuses, l'analyse des particules ne sera pas examinée.

2 Résultats

Le tableau suivant indique pour chaque méthode examinée la capacité d'analyser les impuretés conformément à la norme ISO 14687:2019 (limite de quantification inférieure au seuil de contrôle). Le nombre de méthodes appropriées par impureté et le nombre d'impuretés couvertes par chaque méthode sont également indiqués.

Les méthodes adaptées à une impureté donnée sont en vert, et la couleur rouge correspond à trois cas différents :

- limite de détection inconnue: voir la légende "?" dans le tableau 2;
- méthode ne couvrant pas tous les composés pour les hydrocarbures halogénés, soufrés : voir la légende "partial"dans le tableau 2;
- limite de détection égale au seuil de contrôle: voir la légende "LOD =" dans le tableau 2.

Tableau 2 (en anglais)

Capacité des méthodes analytiques à analyser les impuretés conformément à la norme ISO 14687:2019 sur la base des éléments suivants.

Family	Technique	Number of impurities	Impurities														
			Ammonia	Argon	Carbon dioxide	Carbon mo-noxide	Formaldehyde	Formic Acid	Halogenated compounds	Helium	Methane	Nitrogen	Non-methane hydrocarbons	Oxygen	Total hydrocar-bons	Total sulphur compounds	Water
Number of suitable techniques per impurity			7	4	6	7	8	7	0	2	7	5	4	7	4	4	10
Gas chromatography	GC-ECD	0							Partial								
	GC-ELCD	2							Partial								
	GC-FID	3															
	GC-HID	2															
	GC-MS	6					LOD =		?								
	GC-MS with jet pulse injection	7															
	GC-PDHID	6															
	GC-SCD	1															
	GC-TCD	5			LOD =												
Gas chromatography with pre-concentration	GC-FPD (with pre-concentrator)	2															
	GC-MS (with pre-concentrator)	1							Partial								
	GC-MS (with pre-concentrator) + GC-ELCD	0							Partial								
	GC-SCD (with pre-concentrator)	1															
	Methanizer GC-FID	5															
	TD-GC-FPD/MS	0														Partial	
	TD-GC-MS	1							Partial				?				
	TD-GC-MS/FID	0							Partial						LOD =		
	TD-GC-PDECD	0							Partial								
Liquid chromatography	CIC	0							Partial							?	
	DNPH-HPLC-UV-Vis DNPH-HPLC	1															
	HPLC-CD	0	LOD =														
	IC	0						?								?	
	IC with concentrator	2							Partial								
	IC-CD	1															
	Impinger - IC	0						?	?								
Spectroscopy	Continious wave CRDS	7															
	CRDS	3	LOD =														
	DAS	0							Partial								
	FTIR	8							Partial								
	OFCEAS	8							Partial							Partial	
Others	Al2O3 sensor	1															
	Chilled mirror hygrometer	1															
	Coulimetric	1															
	EC sensor	1															
	Electrlytic hygrometer	1															
	Quartz crystal microbalance	1															
	SCD	1															
	SIFT-MS	3															

Plusieurs méthodes analytiques ont été mises au point pour analyser la qualité des carburants à base d'hydrogène conformément à la norme ISO 14687:2019. Les techniques spectroscopiques (GC-MS) et chromatographiques avec plusieurs détecteurs (FID, TCD, DID) sont celles qui couvrent le plus d'impuretés. Cependant, certains composés ne peuvent pas être analysés par spectroscopie: l'azote, l'argon et l'hélium. Il convient de tenir compte du fait que même si la même technique peut effectuer l'analyse, elle peut nécessiter plusieurs configurations ou un matériel différent (c'est-à-dire un laser, une colonne, détecteur...). Un autre inconvénient est l'analyse des hydrocarbures, du soufre et des composés halogénés, qui est partielle, c'est-à-dire que seuls certains composés de ces familles sont détectés.

Cependant, les gaz vecteurs étant différents, différentes méthodes sont nécessaires, du moins pour l'argon et l'hélium.

Toutes les impuretés, à l'exception des composés halogénés, ont été prises en compte, malgré des niveaux de spécification difficiles pour certains composés (composés sulfurés à 4 nmol.mol-1 par exemple).

Les méthodes pour les composés halogénés ne couvrent pas tous les composés, mais seulement certaines familles de ces composés, étant donné que la norme internationale est passée des composés halogénés totaux aux principaux composés halogénés. Il est essentiel de définir avec les producteurs d'hydrogène ou les opérateurs HRS la liste des halogénés à mesurer et ainsi s'assurer de l'utilisation de la méthode appropriée.

3 Principales conclusions

L' une des principales conclusions est qu'il n'existe pas de méthode unique validée pour toutes les impuretés, ni de technique analytique unique. Aujourd'hui, une combinaison de plusieurs instruments coûteux (environ 200 000 €) est nécessaire pour traiter toutes les impuretés de la norme internationale (ISO 14687:2019, EN17124), y compris des GC avec différents détecteurs et techniques spectroscopiques (FTIR, CRDS ou OFCEAS). Ceci a été confirmé par les résultats de l'enquête envoyée aux laboratoires qui effectuent des analyses de pureté de H_2 pour la mobilité. Chaque laboratoire utilise plusieurs techniques analytiques, tous utilisent des GC et même des GC-MS (dans des configurations différentes). Les réponses sont très différentes, ce qui montre que l'analyse de la pureté de H_2 est loin d'être normalisée.

Une autre constatation de cet état de l'art est le manque d'alignement entre la méthode normalisée (c.-à-d. ASTM, JIS) ou la méthode d'analyse en laboratoire avec les critères d'aptitude à l'emploi de l'ISO 21087:2019.

Ces nouvelles exigences devront être promues et évaluées afin de garantir que toutes les méthodes analytiques sont comparables et équivalentes. Il existe une lacune évidente qui obligera chaque laboratoire indépendant à vérifier et à valider que ses méthodes d'analyse internes sont conformes à la norme ISO 21087:2019. Il s'agit d'une condition préalable pour garantir la qualité de la mesure de l'hydrogène carburant.

Étant donné que plusieurs instruments sont nécessaires pour effectuer l'analyse de pureté de H_2 nécessitant des opérateurs hautement qualifiés, le coût (capital et coûts d'exploitation) de cette analyse est important.

De plus, ajouté aux exigences d'échantillonnage et de transport, le délai de l'analyse, depuis l'échantillonnage jusqu'aux résultats finaux est d'au moins 1 à 3 semaines. Ainsi, le coût, le délai et la complexité sont autant de défis à la démarche qualité.

4 Étapes prévues

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer de nouvelles méthodes, moins coûteuses, plus rapides, plus complètes, consommant moins de gaz d'échantillonnage et pouvant être normalisées.

Pour valider les méthodes conformes à la norme ISO 21087:2019 et garantir la traçabilité des mesures, il est nécessaire de disposer de nouveaux étalons de gaz avec les impuretés considérées. Certaines espèces réactives posent problème, comme le formaldéhyde.

Les étalons de gaz sont également indispensables pour l'étalonnage, la validation et le contrôle de la qualité.

Il est nécessaire de développer et de déployer ces outils analytiques pour le secteur de la qualité de l'hydrogène.

La plupart des méthodes présentées dans ce document sont hors ligne. Une autre façon de réduire les coûts et les délais est d'utiliser des analyseurs en ligne.

Plusieurs dispositifs en ligne sont en cours de développement, avec les mêmes limitations que pour les analyseurs hors ligne : aujourd'hui, aucun dispositif unique n'a été mis au point.

Aujourd'hui, aucun appareil en ligne n'a été validé pour analyser toutes les impuretés de la norme ISO 14687:2019. Afin de valider ces techniques, une comparaison entre les méthodes en ligne et hors ligne doit être effectuée en ligne et hors ligne dans les laboratoires.

5 Air Liquide vous accompagne

- **Air Liquide est un fournisseur important de gaz industriels, y compris d'hydrogène depuis plus de 60 ans.**
- **Air Liquide fournit différentes qualités d'hydrogène pour couvrir l'ensemble des besoins.**
- **De la qualité standard (N30), à la plus haute qualité qui peut atteindre une pureté de 99,9999% (N60).**

Voir tableau comparatif spécifications produits (tous issus de SMR):

Impuretés ppm Mole	Alphagaz 2 N60	Hydrogène N55	Alphagaz 1 N50	Hydrogène HG N45	Hydrogène N30
Titre H_2	99,9999%	99,9995%	99,999%	99,995%	99,9%
H_2O	≤ 0,5	≤ 2	≤ 3	≤ 5	≤ 40
O_2	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 2	≤ 5	≤ 10
CO_2	≤ 0,1	≤ 0,05			
CO	≤ 0,1	≤ 0,05			
CnHm	≤ 0,1		≤ 0,5		
CH_4		≤ 0,1			
N_2		≤ 2			
Lien vers les catalogues	ALPHAGAZ™ 2 HYDROGENE	HYDROGENE N55	ALPHAGAZ™ 1 HYDROGENE	HYDROGENE HG	HYDROGENE

Pour les piles à combustible, la qualité d'hydrogène doit respecter la norme ISO 14687-2 / EN 17124, la sommes des impuretés ne doit pas dépasser 300 ppm mole et le titre de l'hydrogène doit êtres de 99,97 (N37) minimum, l'hydrogène HG (N45) et les gammes supérieurs répondent à cette exigence.

Air Liquide dispose d'un laboratoire de contrôle qualité de l'hydrogène en cours d'accréditation (CEMIAG). Il est spécialisé dans la mise en œuvre du contrôle qualité industriel pour le groupe Air Liquide mais aussi dans la réalisation de prestations pour des clients tiers pour cela, le CEMIAG est aujourd'hui capable de réaliser les prélèvements sur HRS ou autres points de piquage (usine, électrolyseur, etc.) puis ensuite l'analyse en laboratoire.

Air liquide peut aussi répondre aux besoins concernant les gaz purs et mélange pour les gaz vecteurs, de process et de calibration de vos analyseurs.

Air Liquide France Industrie

6, rue Cognacq Jay
75007 - France

contact.alfi@airliquide.com

fr.airliquide.com

Air Liquide

Air Liquide est un leader mondial des gaz, des technologies et des services pour l'industrie et la santé.
Avec quelque 67 100 employés dans 73 pays, Air Liquide sert plus de 3,9 millions de clients et de patients.

Production d'Air Liquide - Décembre 2023 - Photo credits : Air Liquide