

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Entwicklung eines integrierten Sensorsystems, das mittels thermischer Messprinzipien bei variablen Zusammensetzungen die Gasbeschaffenheit von Brenngasen bestimmt

(Fuel Power Sens)

der Forschungsstelle(n)

ZBT – Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Duisburg (FS 1)

HS-VS – Hahn Schickard, Villingen-Schwenningen (FS 2)

GWI – Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (FS 3)

Das IGF-Vorhaben 18002N der Forschungsvereinigung Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Essen, 15.12.2016

Georg Dura (FST 1); Sophie Billat (FST 2);
Frank Burmeister (FST 3)

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung und abschließende Bewertung.....	5
2	Wissenschaftlich-technische und Wirtschaftliche Aufgabenstellung	6
2.1	Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse	6
2.2	Forschungsergebnisse	7
2.2.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	7
3	Forschungsziel und -ergebnisse vom ZBT	8
3.1	Instationäres Gasaufheizverhalten im thermischen Gasanalysator	8
3.2	Mischungsregel für die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen.....	10
3.2.1	Eine Sonderbemerkung zur Mischregel.....	11
3.3	System Spezifikationen, Lastenheft	11
3.4	Aufbau und Betrieb eines Teststandes.....	12
3.5	Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen	12
3.6	Grundgedanken des Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahrens mit der FFT.....	13
3.7	Zur Gültigkeit der FFT-Methode im Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahren.....	15
3.7.1	Im Fall mit einem Reingas $i=1$	16
3.7.2	Im Fall mit zwei Gasbestandteilen $i=2$	16
3.7.3	Im Fall mit dem Gasgemisch aus drei Stoffen $i=3$	18
3.7.4	Maximale Anzahl der zu analysierenden Gasbestandteile $i=5$	18
3.8	Probleme mit der FFT-Methode bei der thermischen Gasanalyse	20
3.9	Entwicklung der Auswertesoftware für den Mikrocontroller	21
4	Darstellung des Sensorprototypen und Ergebnisse von HS-VS	22
4.1	Beschreibung der Arbeiten am Hahn-Schickard	22
4.1.1	Darstellung des thermischen Gaseigenschaftssensors	22
4.2	Berechnung thermischer Stoffgrößen.....	22
4.3	Der Sensor Chip	23
4.4	Sensor Prinzip	25
4.5	Entwicklung von Packaging für die Anwendung	27
4.5.1	Sensor Modul Phase 1	28
4.5.2	Phase 2: Sensor Modul und Gesamtsystem	29
4.6	Praktische Bestimmung der Systemparameter, Spezifizierung der Algorithmen	32
4.6.1	Gasgemisch-Messplatz	32
4.6.2	Voruntersuchungen am Sensor Modul	33
4.6.3	Evaluierung der Messprinzipien des Sensors	35

4.7	Entwicklung der Algorithmen und Elektronik	48
4.8	Zusammenfassung der Arbeiten	51
5	Darstellung der Arbeiten am GWI	53
5.1	Theoretische Vorbereitung der experimentellen Untersuchungen.....	53
5.1.1	Notwendigkeit der Gasanalyse.....	53
5.1.2	Test-Gase der experimentellen Sensoruntersuchungen am GWI.....	57
5.2	Praktische Vorbereitung der experimentellen Untersuchungen	62
5.3	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.....	65
5.3.1	Darstellung der Druckabhängigkeit	65
5.3.2	Ergebnisse der Funktionsprüfung am ZBT mit verschiedenen Gasen.....	66
5.3.3	Ergebnisse der Funktionsprüfung mit verschiedenen Gasen.....	68
5.3.4	Ergebnisse der Sensormessung mit Methan-CO ₂ -Gemischen	71
5.3.5	Ergebnisse der mit den GWI-Testgasen durchgeführten Sensor-Untersuchungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen	73
5.3.6	Ergebnisse der Untersuchungen eines wasserstoffhaltigen Gases.....	80
5.4	Entwicklung von Korrelationsfunktionen.....	85
5.4.1	Korrelationsfunktion zur Brennwertbestimmung	85
5.4.2	Amplituden-Signale des Sensors	88
5.4.3	Korrelationsfunktionen zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung und Temperaturleitfähigkeitsbestimmung	90
5.5	Zusammenfassung der Arbeiten am GWI	95
6	Begründung beantragter und tatsächlicher Arbeiten nach Forschungsstellen.....	97
6.1	Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle1 (ZBT).....	97
6.2	Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle1 (ZBT).....	97
6.3	Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS-VS)	99
6.4	Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS-VS)	99
6.5	Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 3 (GWI).....	100
6.6	Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 3 (GWI)	100
7	Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens.....	101
7.1	Nutzen, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten der Projektergebnisse für KMU	102
7.2	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	104

7.2.1	Zusammenstellung aller vorhabensbezogener Veröffentlichungen	105
8	Förderungshinweis	106
	Literaturverzeichnis	107
	Abbildungsverzeichnis	108
	Tabellenverzeichnis	111

1 ZUSAMMENFASSUNG UND ABSCHLIEßENDE BEWERTUNG

Die tiefgreifenden Veränderungen der europäischen Erdgasmärkte sowie die zukünftige Einbindung von Gasanteilen aus regenerativen Quellen (Power to Gas) in unsere bestehenden Erdgasnetze führen dazu, dass sich sowohl die Betreiber sensibler industrieller Feuerungsprozesse als auch private Erdgasanwendungen in Zukunft mit deutlich stärkeren Schwankungen der Erdgasbeschaffenheit konfrontiert sehen werden. Von der Zusammensetzung der Brenngase hängen der Verbrennungsprozess, der Wirkungsgrad, die Produktqualität und die Emissionen ab. Zur Erfassung der Gasbeschaffenheit und zur Regelung der Verbrennungsprozesse wird eine Gasanalyse mit massentauglicher Technik benötigt.

Deshalb haben die oben genannten Forschungsstellen ein Projekt zur Entwicklung eines integrierten Sensorsystems durchgeführt, das bei variablen Zusammensetzungen von Brenngasen mittels thermischer Messprinzipien Aussagen über die Gasbeschaffenheit macht und daraus den Brennwert bestimmt.

Zur Verwirklichung dieses Zieles setzte sich das Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) mit der Entwicklung von mathematischen Algorithmen zur Gasbestimmung aus dem Sensorsignal auseinander. Diese Algorithmen basieren auf der Kenntnis der FT-IR Spektren der möglichen Brenngasgemische, der Stoffeigenschaften. Das Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V. (HS-VS) entwickelte einen Mikrodraht-Sensorchip mit einem komplett funktionsfähigen Sensorsystem sowie die Elektronik und stellte drei Sensorprototypen mit einem speziell entworfenen Packaging her. Die drei Forschungsstellen implementierten die Sensorprototypen inklusive der gewonnenen Erkenntnisse für ihre jeweiligen Untersuchungen in einen Systemaufbau.

Um das mögliche Gasspektrum abbilden zu können, hat das GWI auf Basis von marktgängigen Erdgasen und LPG-Zusammensetzungen 9 Gase als zertifizierte Flaschenabfüllung für die Sensoruntersuchungen ausgewählt. Für die experimentellen Untersuchungen wurden aus diesem Gasspektrum drei H-Gase, zwei LNG-Gase, ein aufbereitetes und ein konditioniertes Biogas, ein Methan-Wasserstoff-Gemisch sowie als Referenzgas Methan eingesetzt. Aus den Zusammensetzungen wurden mit Hilfe des Programms GasCalc nach ISO 6976/DIN 51857 die Gaseigenschaften Dichte, Wärmeleitfähigkeit, isobare Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Brennwert sowie Viskosität als Funktion von Druck und Temperatur berechnet. Aufgrund der starken Temperatur- und Druckdrift der Sensorsignale wurden die Sensor-Untersuchungen an einem Versuchsstand mit integrierter Klimakammer durchgeführt. Mit Hilfe der umfangreichen Messdaten, die mit den Test-Gasen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und Drücken aufgenommen wurden, konnten die Korrelationsfunktionen für den Brennwert und die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit entwickelt werden.

Abschließende Bewertung:

Bedingt durch sich im Projektverlauf herausstellenden Einschränkungen bei der Algorithmenherleitung und den sich daraus ergebenden Querempfindlichkeiten konnten die angestrebten Projektziele nur zu **80 %** erreicht werden.

2 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE AUFGABENSTELLUNG

2.1 Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

Das Ziel des Vorhabens besteht in der Entwicklung und Validierung eines integrierten Mikrosensorsystems, mit der zuverlässigen Gasbeschaffenheit und verbrennungstechnische Kenndaten wie Brennwert und Wobbe-Index von mit Biogas und Wasserstoff gemischten Erdgasen bestimmt werden können. Als Randbedingungen soll dieses Sensorsystem kostengünstig und eichfähig sein. Unter anderem dient dieses Vorhaben auch der Vorbereitung einer Eichung. In der nachfolgenden Tabelle sind die einzelnen Projektziele und Ergebnisse Punkt für Punkt gegenübergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte und Maßnahmen, welche für ein Erreichen der Projektziele durchgeführt wurden, ist im anschließenden Kapitel dargestellt.

Tabelle 1: Zielsetzung gemäß Forschungsantrag

	Zielsetzung erreicht?
ZBT:	
System Spezifikationen, Lastenheft	ja
Aufbau und Betrieb eines Teststandes für den Betrieb des thermischen Sensors	ja
Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen	nein
Entwicklung der Auswertesoftware für den Mikrocontroller	ja
Aufbau und Implementierung in ein System (Sensor mit Auswerteeinheit)	ja
Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem System	ja
Implementierung des neuen Sensors	nein
HS-VS:	
Entwicklung von Packaging für die Anwendung	ja
Aufbau von vorhandenen Sensoren	ja
System Spezifikationen, Lastenheft	ja
Praktische Bestimmung der Systemparameter, Spezifizierung der Algorithmen	ja
Evaluierung der Messprinzipien des Sensors	ja
Entwicklung der Algorithmen und Elektronik	ja
Design, Layout und Herstellung eines neuartigen Sensorchips	nein
Design und Herstellung eines Gehäuses am 3D-Drucker	ja
Entwicklung der Aufbau und Verbindungstechnik für den neuen Sensor	ja
Aufbau von Mustersensoren	ja
GW:	
System Spezifikationen, Lastenheft	ja
Theoretische Vorbereitung der Referenzmessungen	ja
Aufbau eines Referenzexperimentes unter wirklichkeitsnahen Bedingungen	ja
Referenzmessungen mit einem Sensor in frühem Entwicklungsstadium	ja
Erweiterung des Experimentes um einen Wärmeerzeuger zum Funktionsnachweis als Verbrennungsregelung	nein
Inbetriebnahme des Systems	nein
Bewertung der Messgenauigkeit des Funktionsmusters im Hinblick auf Gasbeschaffenheitsmessung. Nachweis der Funktion als Messgerät	ja

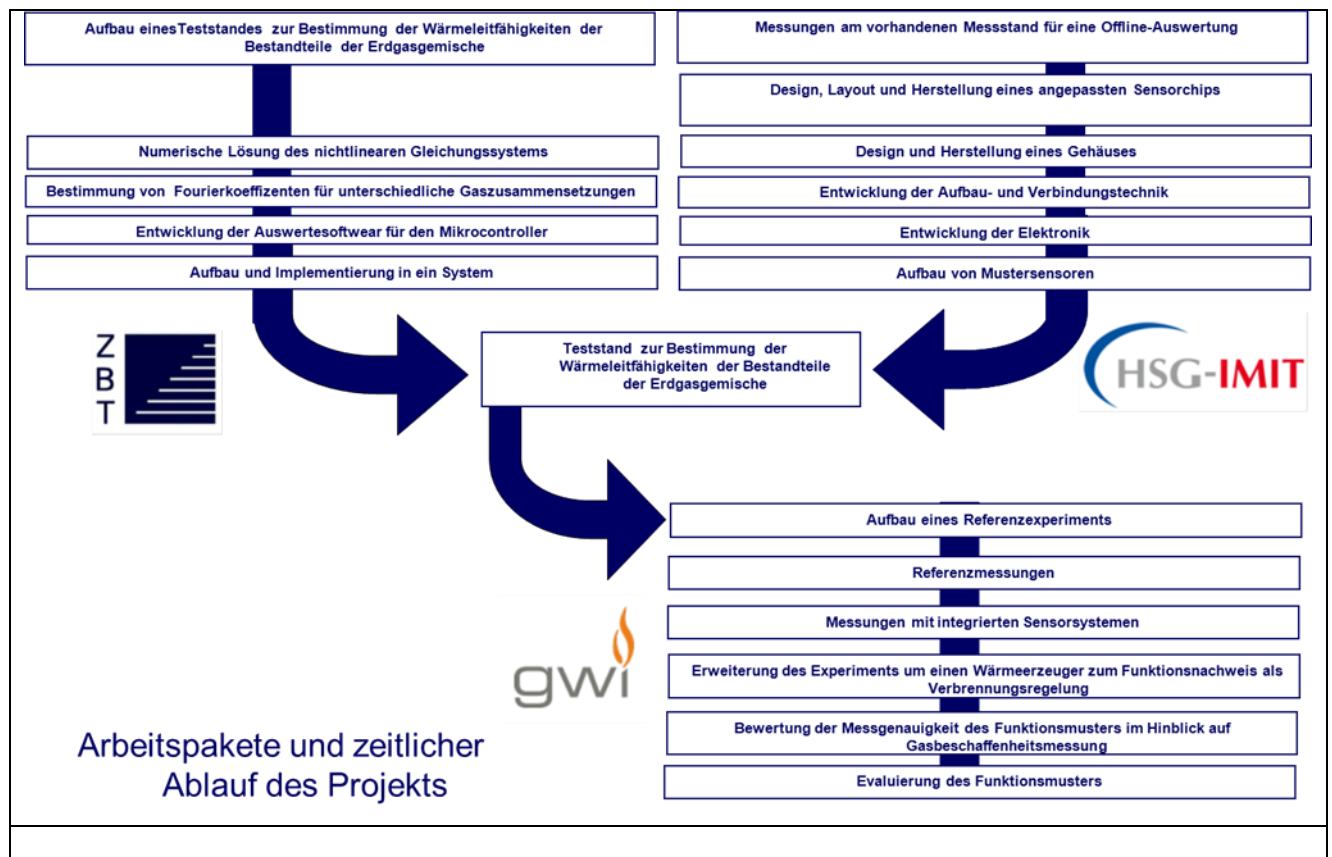
2.2 Forschungsergebnisse

2.2.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Die Durchführung des Forschungsvorhabens beruhte auf der Zusammenarbeit der Forschungsstellen

- 1, ZBT – Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Duisburg
- 2, HS-VS – Hahn Schickard, Villingen-Schwenningen
- 3, GWI - Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

Nachfolgend ist der Arbeitsplan laut Vorhabenbeschreibung der drei Forschungsstellen dargestellt:



Zur Realisierung des obigen Forschungsziels werden folgende wissenschaftlich-technischen Ergebnisse angestrebt:

3 FORSCHUNGSZIEL UND -ERGEBNISSE VOM ZBT

3.1 Instationäres Gasaufheizverhalten im thermischen Gasanalysator

In Abbildung 1 ist eine Skizze für die Funktionsweise des MEMS-Sensors zur thermischen Messung bei strömendem Gas dargestellt. Diese ähnelt dem Sensorteil eines MFM oder MFC. Der Unterschied in diesem Projekt ist, dass das zu messende Gasgemisch nicht über den Sensor strömt, damit gilt $\vec{u} = 0$.

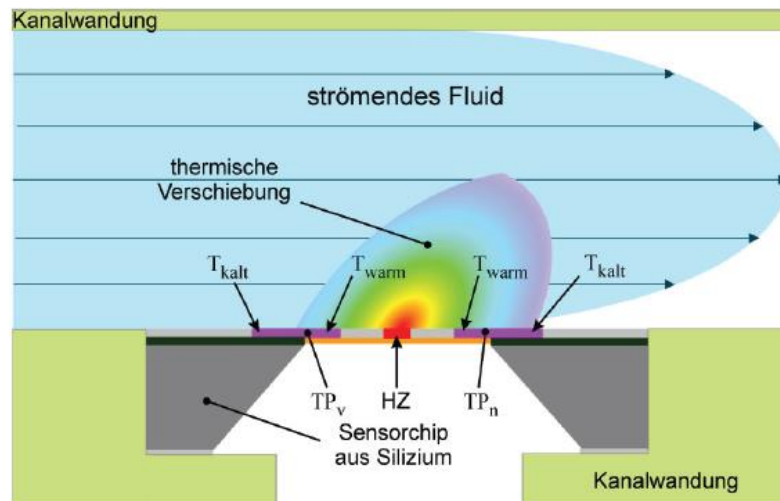


Abbildung 1: Skizze fürs Funktionsprinzip eines Sensors zur thermischen Gasanalyse (HS-VS)

Daher kann eine allgemeine dreidimensionale instationäre Wärmeleitung in dem strömenden Gas mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\text{Formel 3-1} \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \left(u_x \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) = a \cdot \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right)$$

und aufgrund $\vec{u} = 0$ vereinfacht werden. Somit gilt die eindimensionale instationäre Wärmeleitungsformel:

$$\text{Formel 3-2} \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$$

mit der Definition von der Temperaturleitfähigkeit:

$$\text{Formel 3-3} \quad a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$$

Hierbei ist die Größe a die **Temperaturleitfähigkeit** oder Temperaturleitzahl, gelegentlich auch als „Wärmediffusivität“ des Gases mit einer Einheit von m^2/s genannt. In dieser Größe sind die Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität c und Dichte ρ des Gases beinhaltet.

Wie die eindimensionalen Differentialgleichungen in Formel 3-2 zeigen, wird die instationäre Wärmeleitung in einem Stoff, in diesem Projekt dem Gasgemisch, nur durch die Temperaturleitfähigkeit a des

Stoffes und den Temperaturgradienten bestimmt. Die Temperaturleitfähigkeit a ist die einzige Stoffeigenschaft, die den zeitlichen Temperaturverlauf des Gases bestimmt. In Abbildung 2 ist das Lösungsschema angezeigt.

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung mit dem stagnierenden Gas, nämlich im Fall $u_x = 0$ wird hierbei zunächst nicht angezeigt, weil sie in fast jedem Wärmeübertragungslehrbuch zu finden ist.

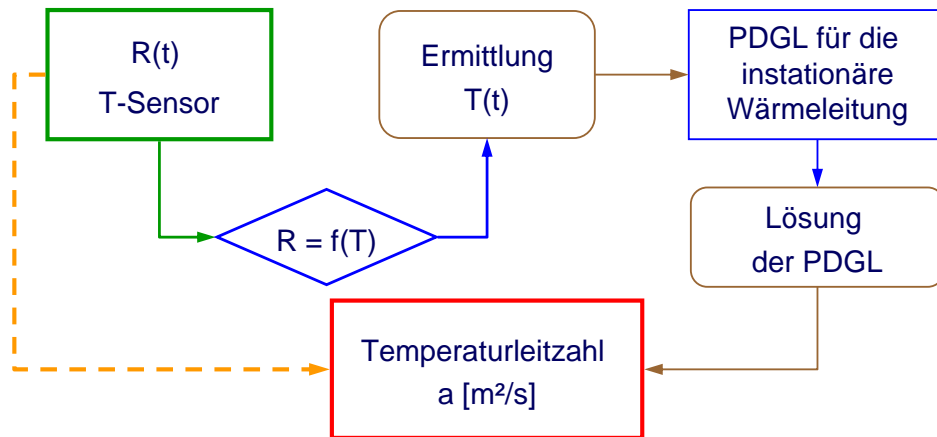


Abbildung 2: Fließschema in der thermischen Gasanalyse

Falls man unbedingt die Wärmeleitfähigkeit λ als das Endergebnis für die Analyse der Gaszusammensetzung benutzen will, muss man die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = a \cdot \rho \cdot c$ aus der Formel 3-3 errechnen. Dafür benötigt man noch die Wärmekapazitäten c und Dichten ρ aller einzelnen Gase bzw. des Gasgemisches. Somit gilt die Wärmeleitfähigkeit λ als ein indirektes ermitteltes Ergebnis in Abbildung 3.

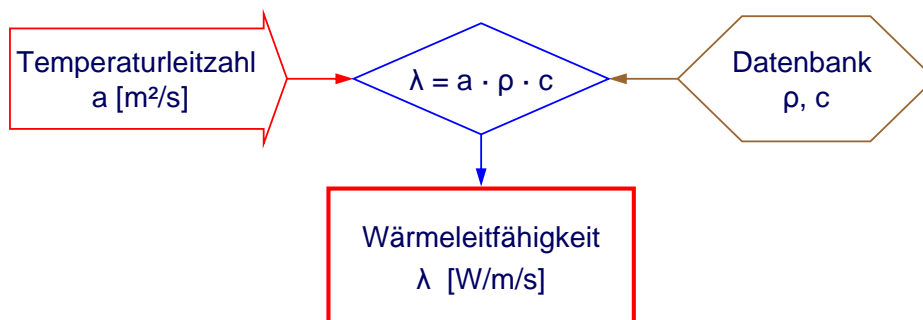


Abbildung 3: Fließschema mit der zusätzlichen Berechnungsfunktion für den λ -Wert

Daher kann die Temperaturleitfähigkeit a eines unbekanntes Gases durch die Messung dessen Temperaturverlaufs direkt ermittelt werden. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist nur nach der Feststellung der Wärmekapazität c und Dichte ρ des Gases zu berechnen.

Es wird darauf hinweisen, dass die angeblichen „Wärmeleitfähigkeitsgasanalytoren“ in Abbildung 4 in Wirklichkeit nur die Temperaturleitfähigkeitsgasanalytoren sind. Die Temperaturleitfähigkeit a ist die einzige Messgröße, die mittels des Sensorwiderstandes als Antwortkurven der Gastemperatur direkt bestimmt werden kann.

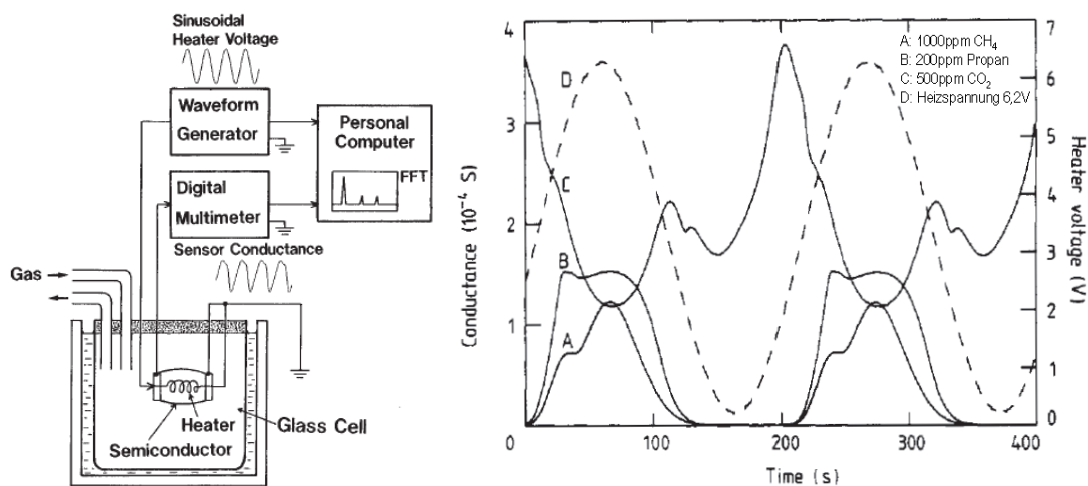


Abbildung 4: Skizze des Messsystems und die Anregungs- und Antwortkurven

Hierbei handelt es sich nicht penibel um eine Terminologie, sondern eher um die tatsächlichen Mess- und Auswertungsvorgänge im thermischen Gasanalyseverfahren. Die Klarheit bei der Terminologie ist gleichzeitig die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Arbeit, weil sie um die dahinten versteckten physikalischen Prozesse geht.

3.2 Mischungsregel für die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen

Wie im Regelwerk „VDI-Wärmeatlas“ [4] stand und im Antrag des Projekts erwähnt wurde, lässt sich die Wärmeleitfähigkeit λ_m eines Gasgemisches aus der Gaszusammensetzung und den Wärmeleitfähigkeiten einzelner Gase λ_i mit $i = 1, 2, \dots, N$ (im Antrag plante man $N \geq 9$) bei einer bestimmten Temperatur T nach der Mischungsregel von Wassiljeva berechnen, die analog zur Mischungsregel für die Viskosität ist:

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \Phi_{ij}}$$

Formel 3-4

Die Korrekturfaktoren Φ_{ij} ergeben sich nach Mason und Saxena [1] aus den dynamischen Viskositäten $\mu_i(T)$ bei der Temperatur T und den molaren Massen M_i der Bestandteile:

$$\Phi_{ij}(T) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i(T)}{\mu_j(T)} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]$$

Formel 3-5

Die Temperaturleitfähigkeit der Viskosität kann man mit der Formel 3-6 beschreiben:

$$\mu(T) = \mu_0 \frac{T_0 + T_s}{T + T_s} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

Formel 3-6

Dabei ist der Wert T_s die von der Gasart abhängige Sutherlandkonstante, μ_0 bzw. T_0 sind die Referenzviskosität, bzw. die Referenztemperatur.

Aus der komplizierten und umständlichen Mischungsregel kann man erkennen, dass die Additivität für die Wärmeleitfähigkeit bei der Mischung von Gasen nicht existiert. Man kann diese Erscheinung auf die partiellen Molengrößen zurückverfolgen.

3.2.1 Eine Sonderbemerkung zur Mischregel

Durch eine vertiefte Untersuchung im laufenden Projekt wurde festgestellt, dass in der Original Veröffentlichung von Mason und Saxena im Jahre 1958 stand:

Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures*

E. A. MASON AND S. C. SAXENA
Institute for Molecular Physics, University of Maryland, College Park, Maryland
(Received July 2, 1958)

An approximate formula for the thermal conductivity of multicomponent gas mixtures is derived from rigorous kinetic theory by well-defined approximations. Numerical calculations with the formula are relatively simple, and the only data needed are the molecular weights, thermal conductivities, and either viscosities or heat capacities of the pure components at the same temperature as the mixture. The form of the formula is quite similar to the earlier empirical Lindsay-Bromley equation. The formula is tested by comparison with experimental results on a number of binary and ternary mixtures involving both monatomic and polyatomic nonpolar gases. Agreement is satisfactory, and is nearly as good as obtained with the full rigorous theory.

Abbildung 5: Kopie aus der Veröffentlichung von Mason und Saxena [1]

Aus diesem Artikel erkennt man, dass die Formel 3-4, Formel 3-5 bzw. Formel 3-6 nur eine Annäherungsformel für die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches zur Erleichterung des numerischen Berechnungsaufwands ist. Die Aussagegenauigkeit- und Ergebniszufriedenheit wurden **nur mit einigen zwei- und dreistoffigen Gasgemischen** aus einatomigen und polyatomaren nichtpolaren Gasen experimentell geprüft.

Eigentlich gilt die Anzahl **drei** als die mit thermischen Verfahren höchstens zu analysierende Anzahl der Stoffbestandteile, aus denen das Gasgemisch besteht. Wenn die Bestandteile des Gasgemisches die Anzahl **drei** überschreiten würde, wäre die Plausibilität der Messung nicht experimentell bestätigt worden, solange keine andere Literatur recherchiert und Nachweisarbeit vorhanden ist.

Daher ist die Anzahl **drei** die bisherige Gültigkeitsgrenze der Wärmeleitfähigkeitsgasanalyse. Man könnte einen experimentellen Nachweisversuch zur Erweiterung der Gültigkeit der Formel 3-4 oder N Gasbestandteilen in einem Folgeprojekt durchführen.

Aus der Veröffentlichung kann man die Erkenntnis gewinnen, dass einige derzeitigen Arbeiten zur Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen auf der aus der unreifen kinetischen Theorie von Alexandra Wassiljewa abgeleiteten Formel im Jahre 1904 basieren. Der Artikel „Wärmeleitung in Gasgemischen“ von A. Wassiljewa in der Zeitschrift „Physik. Z. 5(22), 737 (1904)“ kann nicht gefunden werden. Daher kann man hierbei keine Aussage über die Gültigkeit der Formel von A. Wassiljewa geben.

3.3 System Spezifikationen, Lastenheft

Die allgemeinen Anforderungen eines Gassensors für Brenngas wurden in Form eines Lastenheftes zusammen mit ZBT, HS-VS und GWI definiert, dass durch die Partner im Detail betrachtet und bestätigt wurde. ZBT erarbeitet und erweitert in enger Zusammenarbeit mit den Partnern das Lastenheft aus Sicht der Analyse der Sensordaten. Nach Messungen im ZBT Messstand soll im Lastenheft eine Anpassung bezüglich der Reihenschaltung von Messadapter und Küvette erfolgen.

3.4 Aufbau und Betrieb eines Teststandes

Es wurde ein Teststand aufgebaut. Dieser Teststand besteht aus Regelventilen, sogenannten Mass-Flow-Controllern (MFC), siehe rechts in Abbildung 6, über die die angeschlossenen einzelnen Gase zu einem Gasgemisch zusammengeführt werden können. Mit diesem Gemisch können die unterschiedlichen Erdgasqualitäten in erster Näherung für Laborversuche hergestellt werden. Das Gasgemisch besteht aus den Komponenten Methan, Stickstoff, Kohlendioxid, Ethan, Propan, das in zueinander unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen hergestellt werden kann. Zusätzlich konnte auch Erdgas H untersucht werden. Die einzelnen MFC wurden in einer Echtzeitkalibrierung an einer Kalibrierstation auf das jeweilige Gas kalibriert. Für die Ansteuerung der MFC wurde ein Programm in Lab-View geschrieben. Dieser Teststand ist darauf angepasst, dass von dem ursprünglichen Ansatz, den Sensor in der Küvette zu verbauen, abgesehen werden musste. Er wurde nun so ausgelegt, dass eine vom HS-VS bereit gestellte Messkammer mit dem Sensor in Reihe mit der Messküvette geschaltet wird. Die Anordnung von MFC, Messkammer und Messküvette wurde in ein geschlossenes Gehäuse aus Aluminiumprofilen und Plexiglas eingebaut. Das Innenvolumen wird abgesaugt, um die Entstehung eines explosionsfähigen Gemisches zu verhindern. Es wurde eine Gefahrenanalyse für diesen Aufbau nach dem ZBT Standard mit dem Sicherheitsingenieur des ZBT durchgeführt. Das FT-IR Spektrometer zur Gasanalyse befindet sich außerhalb des abgesaugten Gehäuses. Zur Messgasanalyse wurde die Küvette von der Sensormesskammer getrennt und gasdicht verschlossen. Die Küvette wurde dann zur Messung in das FT-IR-Spektrometer gesetzt. Eine Kalibrierung des FT-IR-Spektrometers auf die im Teststand verwendeten Gase wurde durchgeführt.

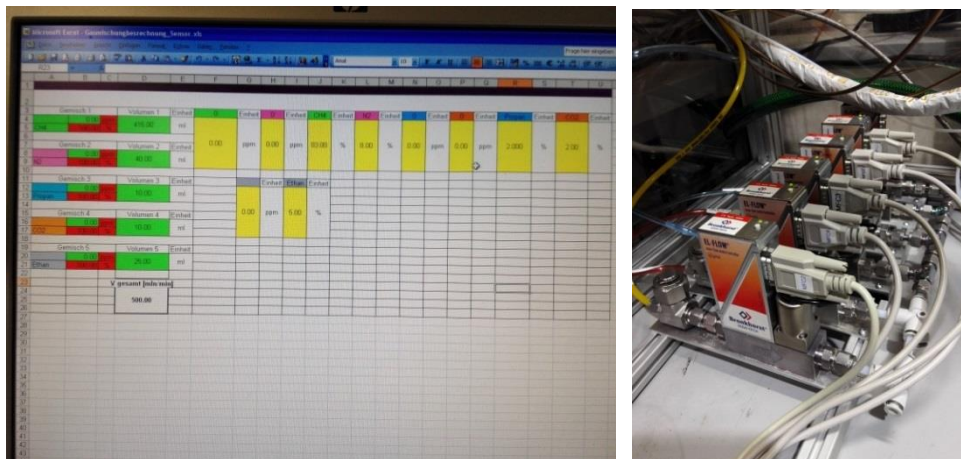


Abbildung 6: Screenshot der Steueroberfläche für die MFC (links) und MFC für Methan, Stickstoff, Propan, Kohlendioxid, Ethan (rechts)

3.5 Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen

Es wurden Messungen mit den Gasen CO_2 , N_2 an vorhandenen Sensoren am Messstand des HS-VS durchgeführt. Dies wurde notwendig, da sich herausgestellt hat, dass für den Betrieb des Sensors in Testständen außerhalb des HS-VS eine zusätzliche Messkammer mit Elektronik erforderlich ist. Diese Komponenten mussten erst gebaut und den Partnern zur Verfügung gestellt werden. Mit diesen Messungen sollte eine

erste Abschätzung zur Entwicklung der notwendigen Algorithmen und des Elektronik-Konzeptes ermöglicht werden. Aus sicherheitstechnischen Gründen konnten am HS-VS nur nicht brennbare Gase verwendet werden.

Abbildung 7 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt dieser Daten mit der entsprechenden grafischen Darstellung.

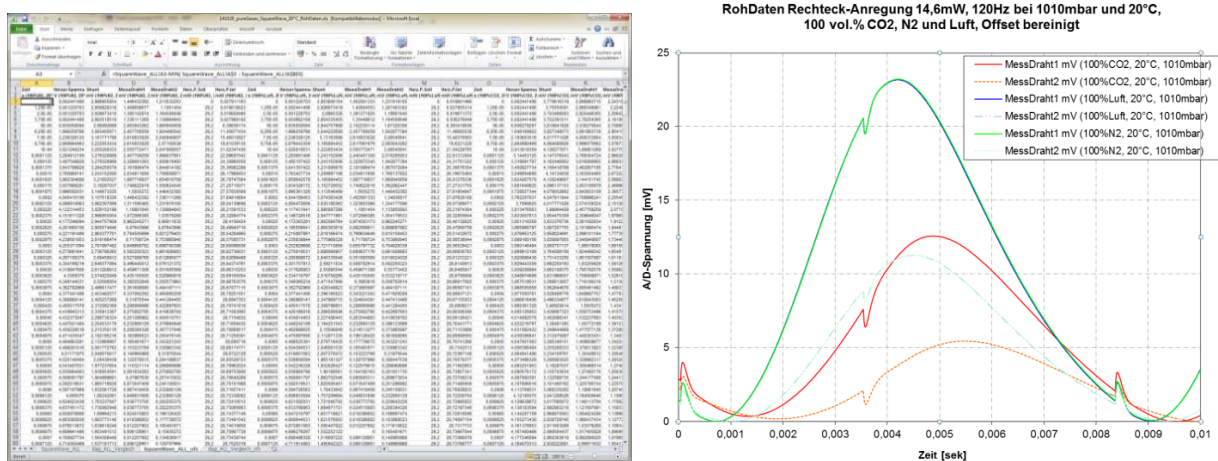


Abbildung 7: Screenshot eines Excel-Files zur Vorbereitung der mathematischen Signal-Analyse

Um das Signal vollständig beschreiben zu können, ist es notwendig, das Signal vom Zeitbereich in den Spektralbereich zu transformieren und anschließend zu untersuchen. Für die Transformation der zeitlichen Informationen in die Frequenzinformationen ist die Fourier-Transformation notwendig. Da diese vermutlich nicht eindeutig durchgeführt werden kann, soll nun ein Lösungsansatz über ein Schätzverfahren angewendet werden. Es soll die Prony-Methode angewendet werden. Bei dieser Methode wird versucht mit n Messpunkten mit e-Funktionen eine Fit-Funktion zu beschreiben.

$$\text{Prony Fit-Funktion } \hat{f}(t) = \sum_{i=1}^N A_i e^{\sigma_i t} \cos(2\pi f_i t + \phi_i)$$

Es soll versucht werden über die typischen Koeffizienten für ein Erdgasgemisch einen Zusammenhang zur Gaszusammensetzung zu schaffen. Über die GERG 2008 soll dann auf die Stoffwerte geschlossen werden. Erste Versuche wurden hier mit den Daten des HS-VS durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass die Konzentrationsvariationen nicht ausreichend waren.

3.6 Grundgedanken des Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahrens mit der FFT

Da die vom Sensor gemessene Antwortkurve eine Reihe diskrete digitale Signale ist, wird das diskrete Signal mit einem Algorithmus in seine Frequenzanteile zerlegt. Der Algorithmus zur effizienten Berechnung der diskreten Fourier-Transformation (DFT) lautet schnelle Fourier-Transformation (FFT = fast Fourier transform).

Durch Anwendung der Mischungsformel von Wassiljeva in Formel 3-4 kann die periodische Wärmeleitfähigkeitsantwort $\lambda_m(t)$ des Gasgemisches aus den Bestandteilen von $i = 1, 2, \dots, N$ mit $N \geq 9$ wie im Folgenden dargestellt werden:

$$\lambda_m(t) = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \lambda_i(t)}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \Phi_{ij}(T)}$$

Formel 3-7

Nach der Angabe des Projektantrages ist der Korrekturfaktor $\Phi_{ij}(T)$ in der Formel 3-6 bei der praktischen Problemlösung in guter Näherung als Konstante betrachtet worden. Die Größe von $\Phi_{ij}(T)$ wird nur von der „mittleren“ Messbetriebstemperatur bestimmt. Damit sind die Hindernisse zur Reihenentwicklung von $\lambda_m(t)$ und $\lambda_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$ in Formel 3-7 in Fourierreihen überwunden.

Im Projektantrag standen die folgenden Sätze über die Ermittlung der Gaszusammensetzung. Die Approximationsgüte der Fourierreihe, festgelegt durch die Wahl des Laufindex K , ist aus den Kriterien an das Restglied $R_K(t)$ zu erschließen und im Rahmen des Forschungsprojekts zu erarbeiten. Ein Vergleich der Koeffizienten führt dann auf das nichtlineare Gleichungssystem:

$$a_{-K}(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{a_{-K}(\lambda_i)}{\sum_{j=1}^N \Phi_{ij} \cdot x_j} x_i$$

Formel 3-8

... ..

$$a_K(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{a_K(\lambda_i)}{\sum_{j=1}^N \Phi_{ij} \cdot x_j} x_i$$

Dabei sind $a_k(\lambda)$ bzw. $a_k(\lambda_i)$ die k -te Fourierkoeffizienten der Fourierentwicklung von $\lambda(t)$ bzw. $\lambda_i(t)$, $i = 1, \dots, N$. Mit elementaren Umformungen lässt sich obiges Gleichungssystem umformen zu:

$$F(x) = (f_{-K}(x), \dots, f_K(x))^T = 0$$

Formel 3-9

Mit $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ und

$$f_k(x) = \sum_{i=1}^N a_k(\lambda_i) \cdot x_i \prod_{l \neq i} \left(\sum_{j=1}^N \Phi_{lj} \cdot x_j \right) - a_k(\lambda) \cdot \prod_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N \Phi_{ij} \cdot x_j \right)$$

Formel 3-10

Gemäß der Angabe des Antrags sollte das numerische Lösen nichtlinearer, endlicher Gleichungssysteme ein Standardproblem und unter der Voraussetzung, dass $a_k(\lambda)$, $a_k(\lambda_i)$ und $\Phi_{ij}(T)$, $i, j = 1, \dots, N$, $k = -K, -K+1, \dots, K-1, K$ bekannt sind, nur iterativ lösbar sein. Während der Iteration ändern sich die Fourier-„Koeffizienten“ ständig mit den neu errechneten $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ -Werten, solange bis die Zielfunktion

$$F(x) = (f_{-K}(x), \dots, f_K(x)) \leq \varepsilon$$

Formel 3-11

erfüllt wird. Die so errechneten Lösungswerte $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ werden dann zur Beschreibung der Gasbeschaffenheit – von der Zusammensetzung bis auf den Gasheizwert - verwendet.

Das Gleichungssystem besteht aus den N -Gleichungen in $F(x) = (f_{-K}(x), \dots, f_K(x))$ und $2K + 1$ von $a_k(\lambda)_{k=-K \dots K}$.

Während der Projektarbeit wurde der Lösungsalgorithmus zu dem nicht-linearen Gleichungssystem im Zwischenbericht vom ZBT fürs Haushaltsjahr 2014 beschrieben.

Bei der Fourier-Transformation der zeitlichen Information in die Frequenzinformation hat man erst gemerkt, dass die Lösung $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ für die Gleichungen „vermutlich nicht eindeutig“ ist. Daher sollte man ein Lösungsansatz über ein Schätzverfahren anwenden. Die s. g. Prony-Methode sollte dafür geeignet sein. Die Prony-Methode ist ein Fittierungsverfahren. Die Funktion für die Prony-Fittierung wird wie in der

Formel 3-12 angezeigt:

$$\hat{f}(t) = \sum_{i=1}^N A_i e^{\sigma_i t} \cos(2\pi \cdot f_i \cdot t + \phi_i)$$

Formel 3-12

Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass die Charakteristik des Gleichungssystems, wie z.B. Lösbarkeit, Eindeutigkeit (Einzigartigkeit) der Lösung usw., nicht wegen der Auswahl irgendeines Lösungsverfahrens geändert werden kann.

3.7 Zur Gültigkeit der FFT-Methode im Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahren

In dem letzten Abschnitt wurde die von Projektantragstellern vorgeführte FFT-Methode zur Ermittlung der Gaszusammensetzung vorgestellt. Zum Schluss ist das Bedenken über die Einzigartigkeit und den Gültigkeitsbereichen erwähnt worden. Hierbei wird diese Fragenstellung eingehend diskutiert und interpretiert.

Im Abschnitt 3.2 wurde die Formel 3-4, die Mischregel von Wassiljeva aus dem VDI-Wärmeatlas als die Grundgleichung der Gasanalyse mittels des Wärmeleitfähigkeitsverfahrens genommen. Die Formel 3-4 ist für die weitere Arbeit fundamental wichtig.

Aus der Ansicht thermischer Verfahrenstechnik ist die Formel 3-4 nur ein empirischer oder ein höchstens halb-empirischer Ansatz für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches. In der Ansatzregel sind solche empirischen oder halb-empirischen Formeln nur in der vorausgesetzten Richtung in einem bestimmten Zahlbereich bedingt gültig, nämlich die Beschaffenheit des Gasgemisches wie mit der Formel 3-13 von den Beschaffenheiten und der Zusammensetzung der Einzelbestandteile aus zu berechnen:

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \Phi_{ij}} \Rightarrow \lambda_m$$

Formel 3-13

Es ist sicher eine offene Frage, ob man solche empirisch oder halb-empirische Formel 3-13 für die Ermittlung der Zusammensetzung der Einzelbestandteile $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ von der Gemischgröße ohne weiteres „rückwärts“ anwenden dürfte. In der Regel der verfahrenstechnischen Praxis gilt solche „Anwendung“ als nicht gestattet, weil so ein Prozess in der Physik bzw. Thermodynamik nicht zu realisieren ist. Daher ist es fragwürdig, ob die Gültigkeit der folgenden Formel 3-14 existiert:

$$\lambda(t) \stackrel{?}{\Rightarrow} \sum_{i=1}^N \frac{x_i \cdot \lambda_i(t)}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \Phi_{ij}(T)}$$

Formel 3-14

Daher besteht zumindest ein Nachweisbedarf zum Beweis der Korrektheit der Formel 3-14 aus der Sicht der Thermodynamik.

Es mag aus der Sicht von Mathematikern sein, dass zum ersten die rückwärtige Anwendung der Formel mathematisch problemlos wäre und physikalisch auch zweifellos existieren könnte, dass zum zweiten die N -malen Parameter $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ durch bestimmte mathematische Tricks berechnet oder regressiv ermittelt werden könnten. Aber aus der Sicht der chemischen bzw. thermischen Verfahrenstechnik geht es bei den somit erhaltenen Parametern $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ nur um eine mathematische Lösung, mit der das Anpassungskriterium der Gleichung mit der $\lambda(t)$ -Kurve erfüllt ist. Wenn die Einzigartigkeit der Lösung nicht nachzuweisen ist, ist es schwierig festzustellen, ob die Lösung $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ einen physikalischen Sinn hat, bzw. was für einen physikalischen Sinn die Lösung hat.

Auf den oben dargestellten Gründen und Bedenken wird man hierbei versuchen, die Voraussetzung der Eindeutigkeit der Lösung zu untersuchen, zu interpretieren oder zumindest eine deduktive Schlussfolgerung zu ziehen. Im Folgenden werden einige typische Fälle erläutert bzw. interpretiert.

3.7.1 Im Fall mit einem Reingas $i=1$

Im Fall mit einem Reingas $i=1$ ist die Gültigkeit der Formel 3-14 selbstverständlich etabliert. In dem Fall gelten $j=1$ und $x_i = 1$. Damit kann die Formel vereinfacht und auf die Formel fürs Reingas reduziert werden, nämlich:

$$\Phi_{11}(T) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_1}{M_1} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_1(T)}{\mu_1(T)} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2 = 1$$

Somit ergibt sich:

$$\lambda_m = \frac{1 \cdot \lambda_1}{1 \cdot 1} = \lambda_1 = \lambda_1$$

Formel 3-15

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit λ_m ist hierbei selbstverständlich die Wärmeleitfähigkeit λ_1 von dem einzigen Reinstoffgas.

3.7.2 Im Fall mit zwei Gasbestandteilen $i=2$

Im Fall mit zwei Gasbestandteilen $N=2$ kann die Gültigkeit der Formel 3-14 wie im Folgenden bewiesen werden. Zur Erfüllung des Summenkriteriums der Stoffanteile gilt die Formel:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

Formel 3-16

Man braucht zuerst nur einen Anteil des Gasgemisches, z.B. x_1 , ermitteln. Der andere Anteil x_2 lässt sich mit der Formel 3-16 einfach errechnen. Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches λ_m kann so beschrieben werden:

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^2 x_j \cdot \Phi_{ij}} = \frac{x_1 \cdot \lambda_1}{x_1 \cdot \Phi_{11} + x_2 \cdot \Phi_{12}} + \frac{x_2 \cdot \lambda_2}{x_1 \cdot \Phi_{21} + x_2 \cdot \Phi_{22}}$$

Formel 3-17
$$\lambda_m = \frac{x_1 \cdot \lambda_1}{x_1 + (I - x_1) \cdot \Phi_{12}} + \frac{(I - x_1) \cdot \lambda_2}{x_1 \cdot \Phi_{21} + (I - x_1)}$$

mit $\Phi_{11}(T) = \Phi_{22}(T) = I$

$$\Phi_{12}(T) = \frac{I}{2\sqrt{2}} \left(I + \frac{M_1}{M_2} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_1(T)}{\mu_2(T)} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2$$

$$\Phi_{21}(T) = \frac{I}{2\sqrt{2}} \left(I + \frac{M_2}{M_1} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_2(T)}{\mu_1(T)} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/4} \right]^2$$

Diese Gleichung Formel 3-17 ist in eine Polynomfunktion zweiten Grades umzuwandeln:

$$\begin{aligned} & [\lambda_m \cdot (\Phi_{12} + \Phi_{21} - \Phi_{12} \cdot \Phi_{21} - I) - (\lambda_1 \cdot \Phi_{21} + \lambda_2 \cdot \Phi_{12} - \lambda_1 - \lambda_2)] \cdot x_1^2 \\ & - [\lambda_m \cdot (2 \cdot \Phi_{12} - \Phi_{12} \cdot \Phi_{21} - I) - (2\lambda_2 \cdot \Phi_{12} - \lambda_1 - \lambda_2)] \cdot x_1 + (\lambda_m - \lambda_2) \cdot \Phi_{12} = 0 \end{aligned}$$

mit
$$A = \lambda_m \cdot (\Phi_{12} + \Phi_{21} - \Phi_{12} \cdot \Phi_{21} - I) - (\lambda_1 \cdot \Phi_{21} + \lambda_2 \cdot \Phi_{12} - \lambda_1 - \lambda_2)$$

$$B = -[\lambda_m \cdot (2 \cdot \Phi_{12} - \Phi_{12} \cdot \Phi_{21} - I) - (2\lambda_2 \cdot \Phi_{12} - \lambda_1 - \lambda_2)]$$

$$C = (\lambda_m - \lambda_2) \cdot \Phi_{12}$$

entspricht die Formel 3-17 der folgenden quadratischen Gleichung:

$$A \cdot x_1^2 + B \cdot x_1 + C = 0$$

Mit der Einfügung des gemessenen λ_m -Wertes in die quadratische Formel und gemäß der Lösungsformel für die allgemeine quadratische Gleichung (a-b-c-Formel) können die zwei Lösungen für den Unbekannten x_1 errechnet werden:

$$x_1 = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A}$$

Eine davon ist die physikalisch bedeutende Lösung. Die notwendigen Bedingungen für die physikalisch sinnvolle Lösung lauten, dass diese Lösung sicher eine reelle Zahl sein und in dem Intervall zwischen $0 \leq x_i \leq I$ liegen muss. In dem Fall gibt es zwei Gleichungen von Formel 3-16 und Formel 3-17 für die zwei

Unbekannten x_1 und x_2 . Daher sind die Gleichungen zu lösen und noch die eindeutige Lösung gerade zu finden.

Bisher, nämlich $i \leq 2$, ist es nicht notwendig, die Fourier-Transformation für die Zusammensetzung des Gases einzuführen. Es reicht eine stationäre thermische Messung für die Bestimmung des λ_m -Werts aus.

3.7.3 Im Fall mit dem Gasgemisch aus drei Stoffen $i=3$

Im Fall mit dem Gasgemisch aus drei Stoffen $i=3$ kann man die Formel 3-14 nicht in der oben erwähnten Methode unmittelbar lösen, weil die Anzahl der Unbekannten mehr als diejenige der Gleichungen vorhanden sind.

Daher führt man die schnelle Fourier-Transformation(FFT) ein, um die mehreren Unbekannten mit dieser Methode zu ermitteln. Mit der FFT kann man das Frequenzspektrum ermitteln. Durch Analyse des Frequenzspektrums kann die Gaszusammensetzung aus drei Bestandteilen bei der Wärmeleitfähigkeitsanalyse bestimmt werden.

Daher sind die meisten in den Markt eingeführten Wärmeleitfähigkeitsgasanalysesensor-Produkte nur mit der Befähigung für drei Gaskomponenten geeignet.

3.7.4 Maximale Anzahl der zu analysierenden Gasbestandteile $i=5$

In den bisher recherchierten Literaturen wurde der Grund für die Einführung der Fourier-Transformation nicht erklärt. Hierbei versucht man, die Bedeutung und Auswirkung der Fourier-Transformation für und auf die thermische Gasanalyse zu erläutern.

Beim Einsatz der Fourier-Transformation werden mehrere Lösungsvoraussetzungen geschaffen. Durch periodische Anregung mit dem Sinus-Signal und die entsprechenden Antworten können drei zusätzliche Informationen aus der

- Amplitude,
- Frequenz und
- Phasenverschiebung

gewonnen werden. Man erwartet, die Gaszusammensetzung aus noch mehreren Bestandteilen durch Einführung der Fourier-Transformation festzustellen. In Abbildung 8 sind die Amplitude, Frequenz und Phasenverschiebung bei der Fourier-Transformation schematisch dargestellt.

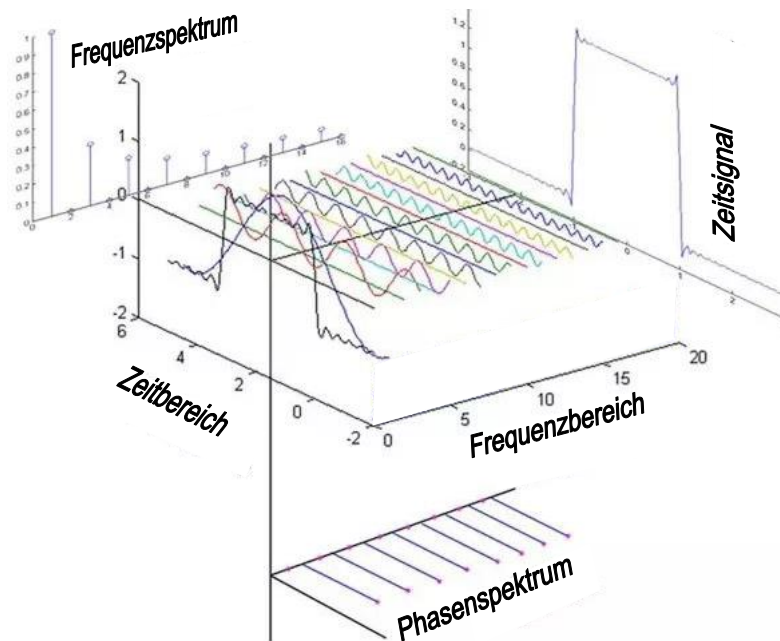


Abbildung 8: Schematische Darstellung von der Fourier-Analyse

Wenn man bei der fourierschen Analyse die Antwortungssignale in Hinsicht der oben erwähnten drei Faktoren - Amplitude, Frequenz und Phasenverschiebung ausreichend genau betrachten könnte, würde es nach der prinzipiellen Einschätzung bei der Gleichungslösung theoretisch möglich sein, noch drei zusätzliche Gasbestandteile zu ermitteln, nämlich die Zusammensetzung eines Gasgemisches aus insgesamt **fünf** Bestandteilen zu bestimmen.

Diese Stoffanzahl 5 dürfte die maximalen Gasbestandteile eines mit der Fourier-Transformation überhaupt zu bestimmenden Gasgemisches im thermischen Gasanalyseverfahren sein.

Die maximale zu analysierende Anzahl der Gasbestandteile von **5** kann nicht immer garantiert werden, weil die thermischen Eigenschaften und die Zusammensetzung einzelner Gasbestandteile für die Bestimmung der einzelnen Konzentrationen auch wichtige Rollen spielen. Dazu kommt noch, dass die erfassten thermischen Signale für die Auswertung von Amplitude, Frequenz und Phasenverschiebung angemessen stark sein müssen, so dass die Differenzen der thermischen Beschaffenheit von verschiedenen Gasbestandteilen durch die drei Analysemethoden ausreichend genau dargestellt werden können. Dies gilt auch als eine der Voraussetzungen zur Ausnutzung der drei Einflussfaktoren beim thermischen Gasanalyseprozess.

Im Fall mit ähnlich großen Werten der thermischen Eigenschaften, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit λ , Temperaturleitfähigkeit a , aller Gasbestandteile ist die Zusammensetzung nicht durch die Wärmeleitfähigkeitsanalyse zu bestimmen.

Im Fall mit dem hohen Anteil des Hauptbestandteils, wie z.B. höher als 90, 95 oder sogar 99 % sind die Zusammensetzungen der übrigen Restbestandteile nur sehr schwer zu bestimmen, weil die Einflüsse der Restbestandteile auf die thermischen Eigenschaften des Gasgemisches in dem Fall sehr geringfügig bleiben. Aus demselben Grund ist dieses thermische Gasanalyseverfahren für die Analyse der Spuren der Gasanteile eben nicht geeignet.

Diese beiden Fälle sind die prinzipielle Einschränkung bzw. Unzulänglichkeit des Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahrens, worauf man bei der Auswahl und dem Einsatz solcher Geräte aufpassen muss.

3.8 Probleme mit der FFT-Methode bei der thermischen Gasanalyse

Wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, sendet der Heizer eine thermische Anregung mit dem sinusförmigen periodischen Signal in einem Frequenzbereich von 120 bis auf 600 Hz bei der Messung aus. Durch die Wärmeleitung durch das Gasgemisch erhalten die beiden Sensoren die thermischen Signale als jeweilige Antwortfunktionen. Die periodische Antwortfunktion entspricht der Veränderung der Temperaturleitfähigkeit^a des Gasgemisches zwischen dem Heizer und dem Sensor. Der ^a-Wert charakterisiert die gesamte Auswirkung von Wärmeleitfähigkeit, -kapazität und Dichte des Stoffs auf den thermischen Zustand des Gases.

Da die Anregung sinusförmig und die von denen hervorgerufenen Antworten periodisch sind, hatte man bei der Beantragung des Projekts erwartet, die Zusammensetzung $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ des Gases aufgrund der periodisch veränderten Wärmeleitfähigkeit $\lambda(t)$ des Gasgemisches durch die Fourier-Analyse der von der Formel 3-4 abgeleiteten Formel 3-14 rein mathematisch zu ermitteln.

Daher könnte dieses thermische Verfahren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung mathematisch eventuell annehmbar bzw. passabel sein. Aber wie vorher beschrieben, ist es bezüglich der Thermodynamik im physikalischen Mischvorgang noch ziemlich offen, ob sich die Zusammensetzung des Gasgemisches in dieser Weise aussagefähig ermitteln lässt. Bevor die physikalische Tauglichkeit der FFT für die Ermittlung der Gaszusammensetzung nachgewiesen, erklärt oder interpretiert wird, bleibt dieses Verfahren oder Prinzip thermodynamisch noch sehr „gewagt“ bzw. „wagemutig“.

Hierbei wird versucht, eine mathematische Interpretation anzugeben.

Zur Erfüllung der Formel 3-11 wird das Optimierungsverfahren Prony mit der Formel 3-12 für Ermittlung der passenden Parameter $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ mit z.B. $N \geq 9$, die Gaszusammensetzung sein sollten, angewendet.

Wie vorher beschrieben, kann die **Eindeutigkeit** (Einzigkeit) der Lösung bei der nichtlinearen Regression einer nichtlinearen Multiparameterfunktion nicht aufgrund der Auswahl irgendeines Lösungsverfahrens geändert werden. Aber das Gleichungssystem aus Formel 3-8, Formel 3-9 und Formel 3-10 ist nicht nur nicht-linear, sondern auch noch sehr kompliziert.

Für **ein nichtlineares Gleichungssystem** gilt normalerweise eine Faustregel:

Eine Faustregel besagt, dass gleich viele Gleichungen wie Unbekannte benötigt werden, damit ein Gleichungssystem **eindeutig** lösbar ist. Das ist aber tatsächlich nur eine Faustregel, bis zu einem gewissen Grad gilt sie wegen des Hauptsatzes über implizite Funktionen für reelle Gleichungen mit reellen Unbekannten.

Der Satz von der impliziten Funktion ist ein wichtiger Satz in der Analysis. Er beinhaltet ein relativ einfaches Kriterium, wann eine implizite Gleichung oder ein Gleichungssystem (lokal) eindeutig aufgelöst werden kann. Der Satz gibt an, unter welcher Bedingung eine Gleichung oder ein Gleichungssystem $F(x, y) = 0$ implizit eine Funktion $y = f(x)$ definiert, für die $F(x, f(x)) = 0$ gilt. Eine derartige Funktion kann im Allgemeinen nur lokal in einer Umgebung einer Stelle x_0 gefunden werden. Unter strengeren Annahmen existiert jedoch auch eine globale Version des Satzes.

Der Vorteil des Satzes ist, dass man die Funktion f gar nicht explizit kennen muss, um eine Aussage über deren **Existenz** und **Eindeutigkeit** machen zu können. Oft ist die Gleichung auch gar nicht durch elementare Funktionen nach y auflösbar, sondern nur mit numerischen Verfahren. Die Prony-Methode in Formel 3-12 ist ein numerisches Verfahren für die Parameterregression einer nicht-linearen Funktion. Interessant ist, dass die Konvergenz solcher Verfahren meist gleiche oder ähnliche Voraussetzungen wie der Satz von der impliziten Funktion (die Invertierbarkeit der Matrix der y -Ableitungen) erfordert.

Aus der oben beschriebenen Diskussion und Erklärung kann man die folgenden Erkenntnisse über die Einsatzgrenze bzw. Gültigkeit des Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahrens herausziehen:

Wenn die Anzahl der Unbekannten größer ist als Gleichungen vorhanden sind, geht es um die unbestimmte/n Gleichung/en, welche unzählig verschiedene Auflösungen zulässt. Davon kann man gar nicht von der Eindeutigkeit der Lösung sprechen.

Wenn die Anzahl der Unbekannten derjenige der Gleichungen gleicht, ist die Eindeutigkeit der Lösung für ein komplexes nicht-lineares Gleichungssystem durch ein kompliziertes Optimierungs- bzw. Regressionsverfahren sowohl nach der oben erwähnten Faustregel als auch nach der erfahrungsmäßig aus der verfahrenstechnischen Praxis in vielen Fällen nur schwer zu erwarten. Dabei könnten die Lösbarkeit- und Eindeutigkeitsfragen sowie die Lösungsstabilität für ein nichtlineares Gleichungssystem schon ein großes Problem sein. Solche Nachweisuntersuchung zur Lösungseindeutigkeit eines Gleichungssystems ist auch für die Mathematiker nicht sehr trivial, sondern eine mächtige Herausforderung. Deshalb war es aus der Sicht der Thermodynamik, thermischen Verfahrenstechnik und Mathematik theoretisch nicht ausreichend, die Zusammensetzung eines Gasgemischen aus „beliebig vielen“ Bestandteilen von sogar $N \geq 9$ durch die FFT bestimmen zu können. Es fehlt an einer vertieften Nachweisarbeit für die Lösungseindeutigkeit und an einem Beratungsgespräch mit dem Fachkreis der thermischen Verfahrenstechnik.

Wenn man versucht, die Gaszusammensetzung aus „beliebig vielen“ Bestandteilen durch die FFT und mittels einer mathematischen Regressionsmethode zu bestimmen, kann man sehr wahrscheinlich keine eindeutige Lösung für die Zusammensetzung bekommen. Die so berechnete Lösung für die Gaszusammensetzung ist mathematisch zwar korrekt, aber nicht unbedingt physikalisch sinnvoll. Das heißt, dass die aus dem thermischen Gasanalyseverfahren ausgewertete Gaszusammensetzung der tatsächlichen Gaszusammensetzung nicht sicher entspricht.

Im Abschnitt 3.7.4 wurde diese Faustregel für die Lösbarkeit und Eindeutigkeit eines nichtlinearen Gleichungssystems erfahrungsmäßig angewendet, so dass die maximale Anzahl der Gasbestandteile von 5 herausgestellt wurde. Dies gilt als die Gültigkeit der FFT in dem Wärmeleitfähigkeitsgasanalyseverfahren.

3.9 Entwicklung der Auswertesoftware für den Mikrocontroller

Da noch keine ausreichenden Datensätze bestimmt werden konnten, wurde dieser AP nicht bearbeitet.

4 DARSTELLUNG DES SENSORPROTOTYPEN UND ERGEBNISSE VON HS-VS

4.1 Beschreibung der Arbeiten am Hahn-Schickard

4.1.1 Darstellung des thermischen Gaseigenschaftssensors

Thermische Sensoren sind stark medienabhängig. Ändern sich Druck, Temperatur oder die Zusammensetzung des Mediums, so ändert sich das Sensorsignal. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die thermischen Eigenschaften Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität oder Dichte zu bestimmen. Somit kann auch mit thermischen Sensoren die Zusammensetzung eines Gasgemisches detektiert werden. Ändert sich nur eine Komponente innerhalb des Gemisches, kann über die thermischen Zustandsgrößen auf deren Konzentration rückgeschlossen werden. Unter diesen Bedingungen ist es notwendig, die physikalischen Phänomene am thermischen Sensor zu verstehen und die Theorie der Gase zu beherrschen, um die Sensor-Signale analysieren zu können. Die Schwierigkeit liegt in der Anzahl der Parameter und ihrer gegenseitigen Beeinflussung.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen Stoffgrößen sowie der Sensor zur Messung der thermischen Gaseigenschaften einschließlich Herstellung und Funktionsweise präsentiert.

4.2 Berechnung thermischer Stoffgrößen

Die Gleichungen zur Berechnung der Gasgemische sind aus der Literatur [2-4] entnommen worden. Das Verfahren wurde in die LabView-Auswertesoftware am optimierten Messplatz des Hahn-Schickard (HS-VS) integriert, um für die Messungen die berechneten Stoffgrößen mitspeichern zu können.

Für die Berechnung werden zunächst die allgemeinen Umgebungsbedingungen eines Gasgemisches benötigt:

Druck P

Temperatur T

relative Feuchte φ

sowie folgende Informationen über die Einzelkomponenten i des Gasgemisches:

Volumenkonzentrationen σ_i

Molare Massen M_i

Spezifische isobare Wärmekapazitäten $c_{p,i}$

Wärmeleitfähigkeiten λ_i

Dynamische Viskositäten η_i

Temperaturleitfähigkeiten α_i

Als erster Schritt der Berechnung werden mit der allgemeinen spezifischen Gaskonstante R^* aus den molaren Massen M_i die individuellen spezifischen Gaskonstanten R_i der Einzelkomponenten errechnet:

$$R_i = \frac{R^*}{M_i} \quad (1)$$

Mit den Volumenkonzentrationen σ_i ergibt sich die Molmasse des Gesamtgemisches:

$$M_g = \sum \sigma_i \cdot M_i \quad (2)$$

Und damit wiederum die individuelle zugehörige spezifische Gaskonstante:

$$R_g = \frac{R^*}{M_g} \quad (3)$$

- **Dichte**

Bei Bekanntsein der individuellen Gaskonstante kann mit dem idealen Gasgesetz die Dichte des Gesamtgemisches errechnet werden:

$$p \cdot V = m \cdot R_g \cdot T \Rightarrow \rho = \frac{p}{R_g \cdot T} \quad (4)$$

Die Verhältnisse der Molmassen der Einzelkomponenten M_i und des Gesamtgemisches M_g ergeben mit der Volumenkonzentration σ_i die Massenkonzentrationen w_i der Einzel-Komponenten:

$$w_i = \sigma_i \cdot \frac{M_i}{M_g} \quad (5)$$

- **Spezifische isobare Wärmekapazität**

Die spezifische isobare Wärmekapazität des Gemisches c_{pg} entspricht der Summe aus den Produkten aus Massenkonzentration w_i und spezifischer isobarer Wärmekapazitäten c_{pi} der Einzelkomponenten:

$$c_{pg} = \sum w_i \cdot c_{pi} \quad (6)$$

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen kann nach [4] die Gleichung von Wassiljeva, Mason und Saxena herangezogen werden:

$$\lambda = \sum_i \frac{\sigma_i \cdot \lambda_i}{\sum_j \sigma_j \cdot \phi_{ij}} \quad (7)$$

mit den Koeffizienten aus allen möglichen Paarungen der Einzelkomponenten:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\sqrt{8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)}} \quad (8)$$

- **Temperaturleitfähigkeit**

Mit der Wärmeleitfähigkeit λ der spezifischen isobaren Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ kann die Temperaturleitfähigkeit α berechnet werden:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (9)$$

4.3 Der Sensor Chip

Zur Messung wurde ein Mikrochip mit freitragenden filigranen Brückenstrukturen aus Silizium entwickelt, die als Mikrodrähte im zu analysierenden Gasraum aufgespannt sind. Ein mittlerer Draht ist als Heizer ausgelegt, zwei Detektor-Drähte in unterschiedlichen Abständen davon als Temperatursensoren (Abbildung 9).

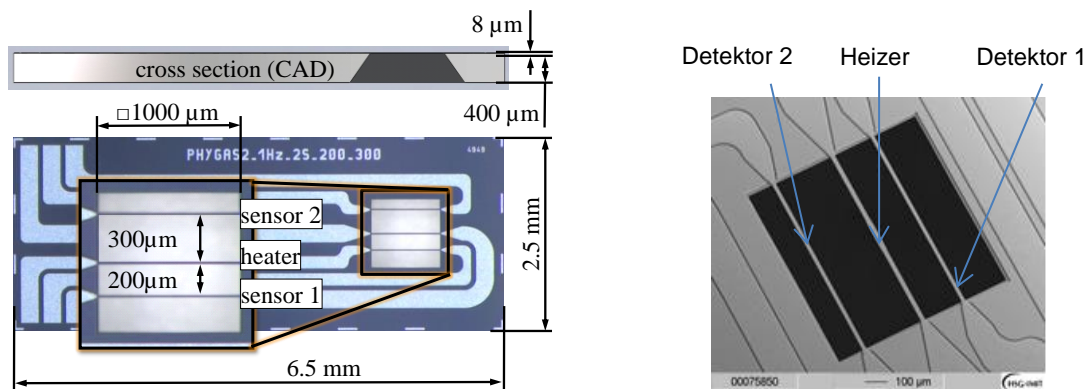


Abbildung 9: Mikroskop-Aufnahme des realisierten Mikrodraht-Chips (links), einen REM Bild der Strukturen (rechts)

- **Herstellungsprozess Mikrodrahtchip**

Zur Herstellung der Mikrodrahtchips wird ein SOI-Wafer verwendet. Zwischen dem 400 μm dicken Device-Layer und dem 8 μm dicken Active Layer befindet sich eine dünne Schicht Siliziumdioxid, die eine elektrische Isolierung bewirkt. Der Active Layer ist dotiert, um eine elektrische Leitung zu ermöglichen. An den Stellen, an denen sich später die elektrisch gut leitenden Bereiche (Leiterbahnen, Heizer) befinden, wird der Active Layer zum Herabsetzen des elektrischen Widerstandes implantiert. Außerdem wird dort eine dünne Schicht Aluminium zur weiteren Reduzierung des Widerstandes aufgebracht. Die Sensorgrube wird durch Nassätzen von der Rückseite her (bis zur SiO₂-Schicht) hergestellt. Nun können die Strukturen von der Vorderseite durch Trockenätzen realisiert werden. Dadurch entstehen über der Sensorgrube freitragende Stege (Mikrodrähte) aus Silizium (Abbildung 11) – die thermisch aktiven Sensorelemente.

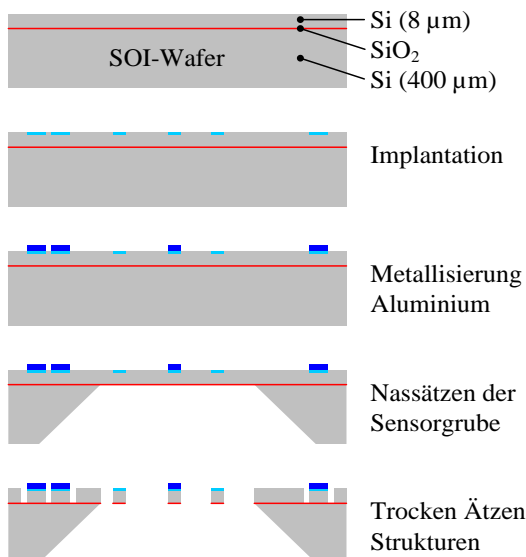


Abbildung 10: Wichtigste Prozessschritte zur Herstellung der Mikrodrahtchips

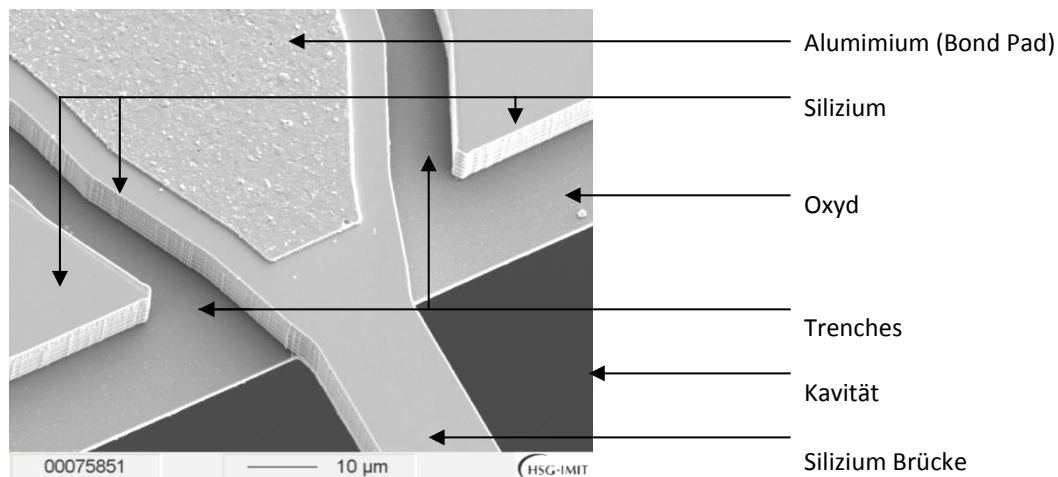


Abbildung 11: Thermischer Gas-Sensor – Detail einer Micro-Brücke, REM

4.4 Sensor Prinzip

- **Grundprinzip**

Eine schematische Darstellung der Grundprinzipien des Mikrochips ist in Abbildung 12 präsentiert: Deutlich zu sehen ist die räumliche Trennung von Heizer und Sensordrähten mit thermischer Kopplung durch das zu analysierende Gasgemisch; sowie die Messung mit Sensordrähten in unterschiedlichen Abständen zum Heizer.

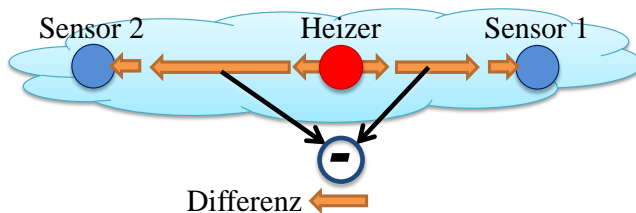


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grundprinzipien

- **Heizer und Sensoren durch Medium getrennt**

Heizer und Sensor(en) sind im Medium getrennt angeordnet und vom zu analysierenden Gas umgeben. Der Wärmestrom vom Heizer zu den Temperatursensoren findet nur über das Gas selbst statt.

- **Messung in mehreren Abständen**

Der Wärmetransport findet auch über die unbekanntenen Wärmeübergänge vom Heizer ins zu analysierende Gas und vom Gas in den Sensordraht statt. Bei Messung in zwei Abständen sind die Wärmeübergänge nahezu dieselben. Die Differenz beider Sensorsignale hängt im Wesentlichen von der Wärmeübertragung durch das Medium selbst ab.

- **Elektrische Analogie**

Eine elektrische Analogie wurde erstellt, um die Wärmeströme zu identifizieren und abzuschätzen. Die Optimierung des Wärmeverlusts ist ein wesentlicher Faktor, um die Empfindlichkeit des Sensors zu steigern, ohne eine zu hohe Heizleistung einspeisen zu müssen. Eines der Ziele ist, ein miniaturisiertes System zu entwerfen, das einen niedrigen Energiebedarf aufweist. Eine Schematische Darstellung des Wärmetransports beim Mikrodrahtchip zeigt Abbildung 13. Der Wärmetransport vom Heizer (Temperatur T_H) zum Sensor (Temperatur T_S) findet im Wesentlichen durch das zu messende Gas statt.

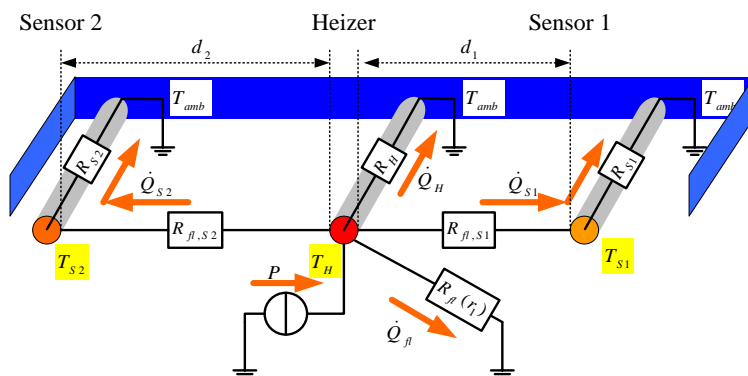


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Wärmetransport beim Mikrodrahtchip.

- **Funktionsprinzip**

Bei sinusförmiger Heizleistung ergibt sich ein sinusförmiger Verlauf der Sensorsignale, der stark von den thermischen Eigenschaften des Gases abhängig ist, welches die Sensordrähte umgibt. Durch die Messung der Temperatur des Heizers mit zwei identischen Sensoren in unterschiedlichen Abständen zum Heizer lassen sich die unbekannt Wärmeübergänge in der Messanordnung eliminieren, wie schon im Grundprinzip beschrieben.

Zur Auswertung werden ausgesendete und empfangene Sinuswellen verglichen (Abbildung 14). Bei gleicher Heizleistung unterscheiden sich die in unterschiedlichen Medien empfangenen Sensorsignale in Amplitude, Offset und Phasenlage. Mit einer Kalibration des Signals über die Phasenverschiebung zwischen Heizer und den Sensoren kann beispielsweise der CO_2 -Gehalt in Luft mit 0,2 Vol. % aufgelöst werden. Da Gase kompressibel sind und durch Druck- und Temperatur ihre Dichte ändern, müssen die entsprechenden Driften kompensiert werden.

Über die Auswertung weiterer Messgrößen, die der Sensor liefert, lassen sich Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und bei bekannter Dichte des Gases auch die spezifische Wärmekapazität bestimmen – ein möglicher Weg, um auch unbekannte Gasgemische zu analysieren.

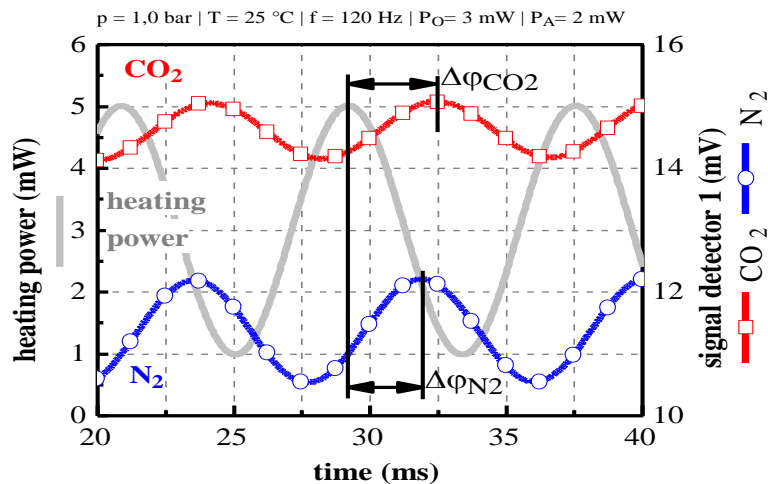


Abbildung 14: Rohdaten einer Messung mit sinusförmiger Heizleistung in CO₂ und N₂ mit dem HS-VS Messplatz.

Im Rahmen dieses Projektes wurde auf Grundlage des entkoppelten Sensorprinzips von Hahn Schickard (HS-VS) ein zur Brenngasanalyse optimierter thermischer Sensor entwickelt.

In diesem konstruktiven Unterschied der frei hängenden Brückenstrukturen ist das Potential des HS-VS Sensors zu sehen. Durch die Anwendung neuer MEMS Fertigungsprozesse wurde eine Miniaturisierung und die thermische Entkopplung von Sensor und Heizer erreicht. Hierdurch wird es möglich, derzeit den Heizer mit Frequenzen bis zu 300 Hertz zu modulieren, da auf Grund der geringen thermischen Masse des Heizers die Wärme schnell zu- und abgeführt werden kann.

4.5 Entwicklung von Packaging für die Anwendung

Ursprünglich war geplant, ZBT und GWI vorhandene Muster-Sensoren zur Verfügung zu stellen. Dabei hat es sich früh herausgestellt, dass der Sensor bei ZBT und GWI nur mit Gerätegehäuse und Elektronik betrieben werden kann, da ein äquivalenter Messplatz wie am HS-VS nicht vorhanden war. Insofern wurden Arbeitspakete vorgezogen, um den vorhandenen Sensorchip in Mustergeräte einzubauen. Ebenfalls ist die Charakterisierung des Sensors komplex und benötigt eine Messmatrix, um die wesentlichen Parameter zu berücksichtigen. Das führte zu einem großen Charakterisierungsaufwand, wobei zunächst mit einfach aufgebauten Sensoren gearbeitet wurde.

Unter diesem wesentlichen Aspekt wurde die Entwicklung des Packagings in zwei Phasen beschränkt. Zunächst wurde für die systematische Charakterisierung des Sensors am physikalischen Gas-Messplatz des HS-VS ein kleines Sensor-Modul mit angepasster Messkammer konzipiert und hergestellt. In einer zweiten Phase wurde das Konzept für die Integration der MEMS Sensorik in ein angepasstes Gehäuse mit Definition und Optimierung der unterschiedlichen Schnittstellen (mechanische, fluidische, elektrische Ankopplung) zwischen Sensoreinheit und Gasleitung von Brenngasen erarbeitet. Die Entwicklung des Packagings orientierte sich an den System-Spezifikationen aus dem Lastenheft. Dieses fasst die allgemeinen Anforderungen eines Gassensors für Brenngas zusammen und wurde mit ZBT und GWI definiert. Nach Messungen und Analyse der Messergebnisse unter Brenngasen wurden die Spezifikationen verfeinert und das Lastenheft angepasst.

4.5.1 Sensor Modul Phase 1

Zur systematischen Charakterisierung des Sensors am physikalischen Gas-Messplatz für die wesentlichen Parameter Temperatur, Druck und Gasmisch wurde ein Sensor-Modul und ein darauf angepasster Mess-Adapter realisiert (Abbildung 15). Der Adapter erlaubt den einfachen Austausch der Sensor-Module, zur Charakterisierung unterschiedlicher Chip-Varianten als Grundlage der Design-Optimierung für den MEMS-Sensor. Er besitzt 3 fluidische Anschlüsse: Zwei für den Gasaustausch und einen dritten für die Integration eines Temperatursensors. Ein O-Ring gewährleistet die Dichtheit des Systems. Das reduzierten Messkammer-Volumen wurde reduziert, um einen geringen Gas-Verbrauch und schnellen Gasaustausch zu schaffen. Abbildung 16 zeigt das entwickelte Sensormodul mit Sensor, Leiterplatte, Stecker und Schutzkappe. Dies wurde so klein wie möglich vorgesehen. Das Sensor Modul passt in einem Würfel auf ca. $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

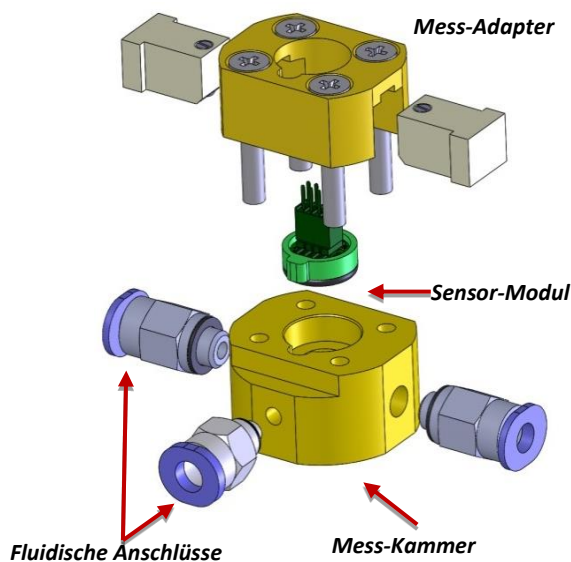


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Messadapters

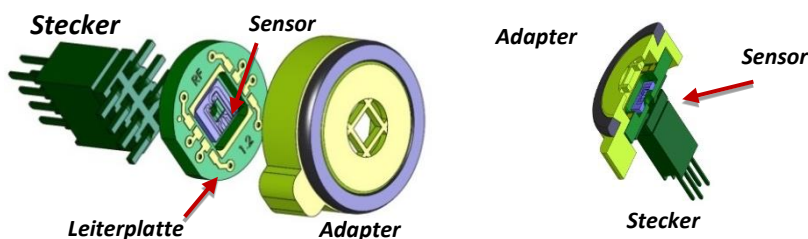


Abbildung 16: Explosionsdarstellung und Querschnitt des Sensor-Moduls für die messtechnische Charakterisierung am physikalischen Gas-Messplatz des HS-VS

Abbildung 17 zeigt das realisierte Sensormodul sowie die Messaufnahme mit miniaturisierter Messkammer, um sowohl mit geringen Gasmengen arbeiten zu können sowie einen schnellen Messgasaustausch zu realisieren. Über O-Ringe lässt sich eine Gasdichte Ankopplung an die Messkammer realisieren. Bei der Erstellung der miniaturisierten Sensor-Module für die grundlegende Charakterisierung des Sensors hat

sich der 3D-Rapid Prototyping Druck insbesondere bewährt. Die Messfähigkeit auf Basis des Sensorverhaltens in Gegenwart unterschiedlicher Gasgemische und Gasdurchflüsse wurden bewertet. Das Leckage-Risiko aufgrund ungenügenden Rückseiten-Vergusses am Sensor-Package ist als kritisch einzustufen. Deshalb ist auf einen sorgfältigen Aufbau zu achten.

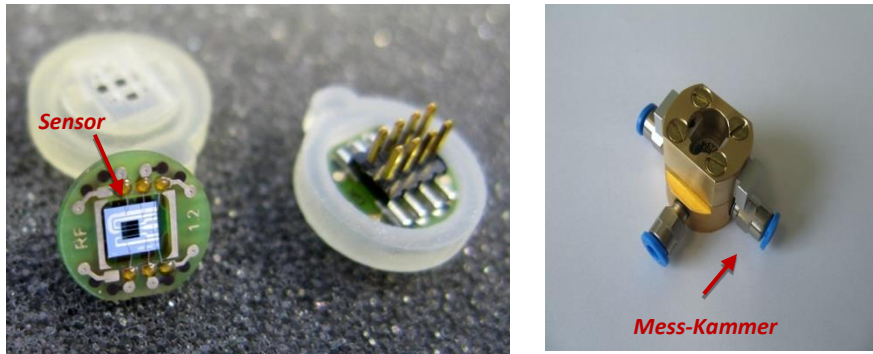


Abbildung 17: Sensor-Modul und der miniaturisierte Mess-Adapter zur Daten-Akquisition am Gas-Messplatz des HS-VS

Insbesondere bei konturenreichen Teilen mit hohen Anforderungen an Passgenauigkeit bei großen Aspektverhältnissen bewährt sich das Rapid Prototyping (RP) gegenüber der konventionellen mechanischen Fertigung insbesondere auch durch erweiterte Freiheitsgrade in der Konstruktion. Obwohl das Druckmaterial Polyurethan-Acrylat keine besonders hohe mechanische Stabilität besitzt, eignet es sich sogar als Gehäuse-Material für den MEMS Sensor. Allerdings wurde aus Sicherheitsgründen das RP-Material für die vom Brenngas berührten Teile im Messmodul nicht verwendet, sondern auf ein lötfähiges DIL-Gehäuse mit Glasdurchführungen gesetzt, wie in der Phase 2 beschrieben ist.

4.5.2 Phase 2: Sensor Modul und Gesamtsystem

In der zweiten Phase wurde in Vorbereitung zur Auslieferung der Mustersensoren an die Projektpartner ein modularer Messadapter zur Messung in Brenngasen beim ZBT und GWI entwickelt. Träger für die Sensoren ist eine Adapter-Leiterplatte, die auf einem DIL-14 Metall-Gehäuse mit Glasdurchführungen aufgesteckt wird. Das DIL-14 Gehäuse zur Gewährleistung der Gasdichtheit an den elektrischen Durchführungen wurde in der Dampfphase mit einem Messingrahmen verlötet und bildet das Sensormodul. Das Modul wird auf das Messrohr mit vier Schrauben geschraubt und ist über einen O-Ring gedichtet. Abbildung 18 zeigt das in SolidWorks gezeichnete Sensor-Modul sowie seine Adaptierung auf das Messrohr.

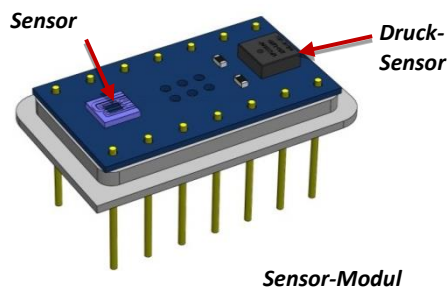
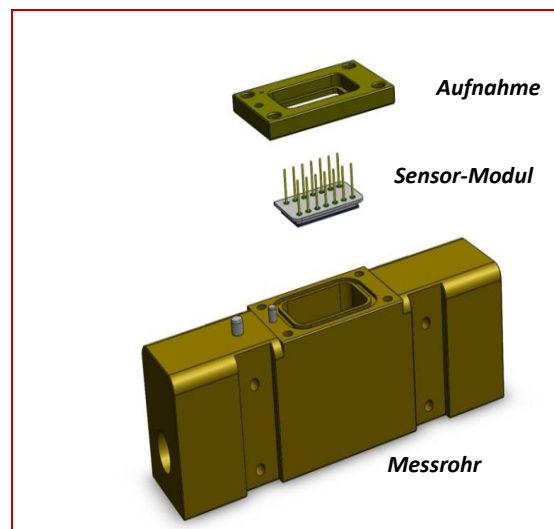


Abbildung 18: Gehäuse-Design für die Integration und elektrische Kontaktierung des MEMS-Sensors im Sensor-Modul und Montage auf dem Messrohr



Explosionsdarstellung der Sensorintegration

Diese Lösung mit Verwendung einer Glaslot-Dichtung für die elektrischen Kontakte stellt eine komfortable Sicherheit gegenüber Gaslecks her. Jedoch verursachen diese Komponenten nicht zu vernachlässigende Kosten. So sollte die Lösung im Hinblick auf den Systempreis erneut überarbeitet werden. Die Realisierung der Montage des MEMS Chips ist in Abbildung 19 gezeigt.

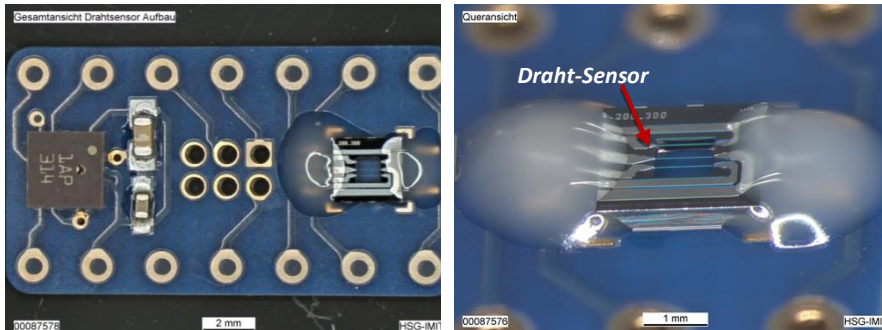


Abbildung 19: Fotos der Montage des thermischen MEMS Sensors auf Leiterplatte neben dem Drucksensor (links) – Detail: Schutz der elektrischen Kontaktierungen des Chips auf der Leiterplatte durch Glob Top (rechts)

Eine weitere Optimierung des Aufbaus besteht in der Ankopplung des Sensors an die Gas-Leitung. Dieser konstruktiven Gestaltung der Gaszuführung zum thermischen Sensor muss besonderes Augenmerk geschenkt werden, da der Gas-Austausch stattfinden soll, ohne eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit an den Messdrähten zu erzeugen, die das Sensorsignal durch erzwungene Konvektion verfälschen würde. Neben der Gewährleistung der Gas-Dichtheit des Sensor-Moduls muss die Materialauswahl die Resistenz gegenüber dem Brenngas berücksichtigen. Insbesondere in dieser Thematik wurde der Entwurf entsprechend den Messungen bei ZBT und GWI unter Einsatzbedingungen optimiert. Abbildung 20 zeigt die fertige Montage des Sensor-Moduls im Messrohr.

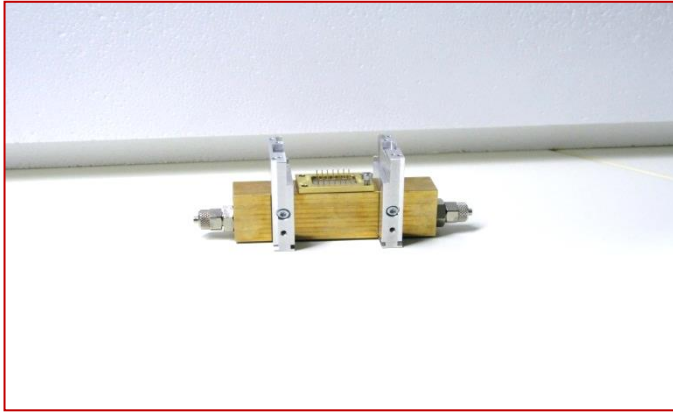


Abbildung 20: Foto des realisierten Aufbaus

Die Schnittstelle zur Elektronik wurde im Entwurf berücksichtigt und ist über steckbare Adapter gelöst. Somit konnte ein relativ kompakter Aufbau realisiert werden (Abbildung 21).

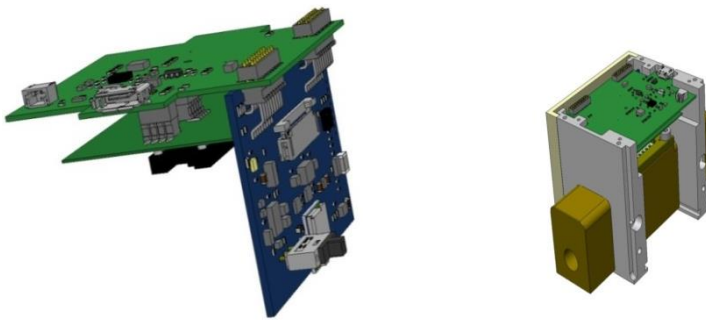


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Gesamtsystems (ohne Gehäusedeckel und Display)

Das Gerätegehäuse des Mess-Systems besteht aus drei Teilen (siehe Abbildung 22): die linke und rechte Seitenwand sowie der Gehäusedeckel, der das Display aufnimmt. Die beiden Stirnplatten aus Alu bilden mit dem Messrohr das Geräte-Chassis, an denen die Gehäuseschalen befestigt werden.

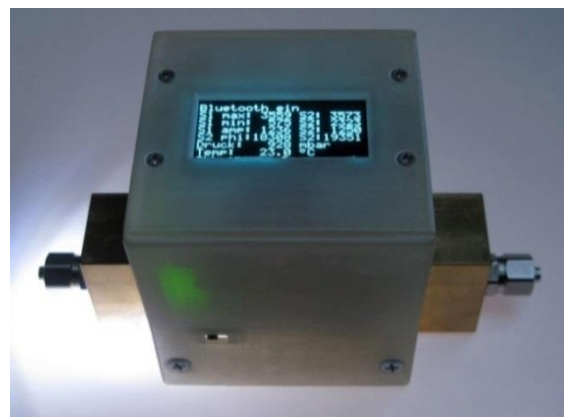
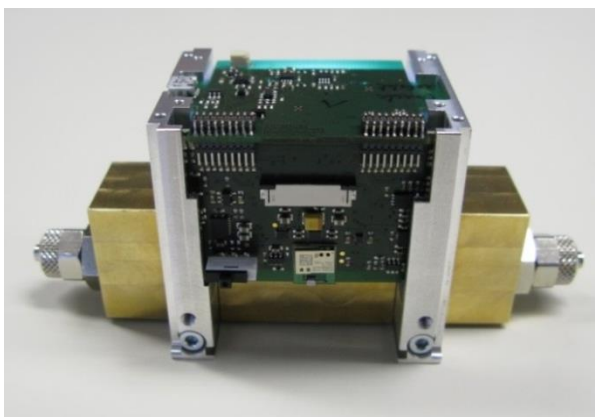


Abbildung 22: Darstellung des System-Aufbaus ohne Gehäusedeckel und Display (links) und des Gesamtsystems (rechts)

Das System wurde nach Analyse der Messungen unter Brenngasen am ZBT überarbeitet und im weiteren Projektverlauf stetig mit den notwendigen Rekursionen optimiert.

Im Projektvorhaben Fuel Power Sens ist ein kompaktes funktionsfähiges System entwickelt worden (Abbildung 22, rechts). Um wesentliche Messparameter bereits ohne Software am Gerät direkt anzeigen zu können, wurde ein relativ großes OLED Display (Midas Components Limited) mit 128x64 Pixeln verwendet: Darauf können 8 Textzeilen mit einer Länge von 22 Buchstaben angezeigt werden. Neben den Statuszeilen der Kommunikation (Bluetooth oder USB) und des Akku-Ladezustandes werden Gasdruck und Temperatur sowie für die beiden Detektordrähte des Sensors jeweils Minimum und Maximum, die Amplitude des empfangenen periodischen Detektorsignals in A/D Digits (0.4095, 12bit) und die Phasenverschiebung gegenüber dem Heizer in $1/6 \cdot 10^{-6}$ Ticks (d.h. $19351 / 6 \cdot 10^6 \cdot 120\text{Hz} \cdot 360^\circ$ ergibt Phase = $139,3^\circ$) angezeigt. Mit voll aufgeladenem Akku lässt sich das System ca. 10 Stunden ohne externe Stromversorgung mobil betreiben. Erkennt das System im eingeschalteten Zustand keine gültige USB Verbindung, sendet es seine Daten über Bluetooth.

Um die individuelle System-Empfindlichkeit zu bestimmen, wurden die Geräte vor der Auslieferung an ZBT und GWI bei Hahn-Schickard in Stickstoff bei verschiedenen CO₂ Konzentrationen untersucht.

4.6 Praktische Bestimmung der Systemparameter, Spezifizierung der Algorithmen

4.6.1 Gasgemisch-Messplatz

Am HS-VS steht ein Gasgemisch-Messplatz zur Verfügung, mit dem thermische Sensoren auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Gasen, Drücken und Temperaturen charakterisiert werden können (Abbildung 23). Derzeit können die 3 Gase Luft, N₂ und CO₂ über Massflow Controller dosiert und gemischt werden. Dieser Messplatz eignet sich nicht für brennbare Gase, sondern wurde aus Sicherheitsgründen für den Betrieb mit inerten ungiftigen Gasen ausgelegt, kann aber zur Anpassung und Optimierung des Sensors und für Funktionstests verwendet werden.

Der zu testende Sensor befindet sich in einer kleinen Messkammer (Abbildung 17), die auf Temperatur und Druck geregelt wird. Als Referenz für den Kohlendioxid-Gehalt des Gases wird ein NDIR Sensor der Firma Madur verwendet. Ein AdWin Pro Echtzeit-System der Firma Jäger Messtechnik dient zur Einstellung der korrekten Sinus-Heizleistung und zur Messung der Sensorsignale mit einer AD-Sample-Rate von 80 kHz (Zeitauflösung = 12,5µs). Die Messdaten werden mit einem schnellen Messwertverarbeitungssystem erfasst und abgespeichert. Die Daten-Analyse erfolgt mit separaten Auswerte-Programmen, mit denen gleichzeitig die Algorithmen getestet, optimiert und miteinander verglichen werden können. Die Auswertung der Phasenverschiebung erfolgt über eine FFT (Mittelung über mehrere Perioden), die Bestandteil des LabView Programms zur automatisierten Steuerung des Messplatzes ist (Abbildung 24).

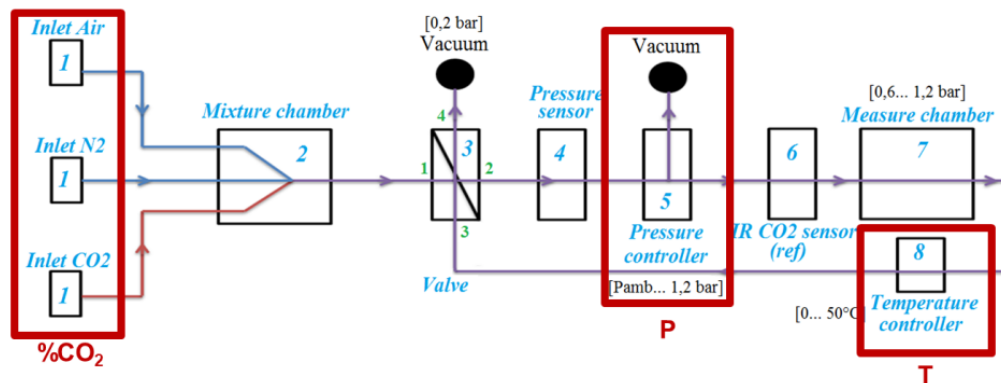


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Gasgemisch-Messplatzes

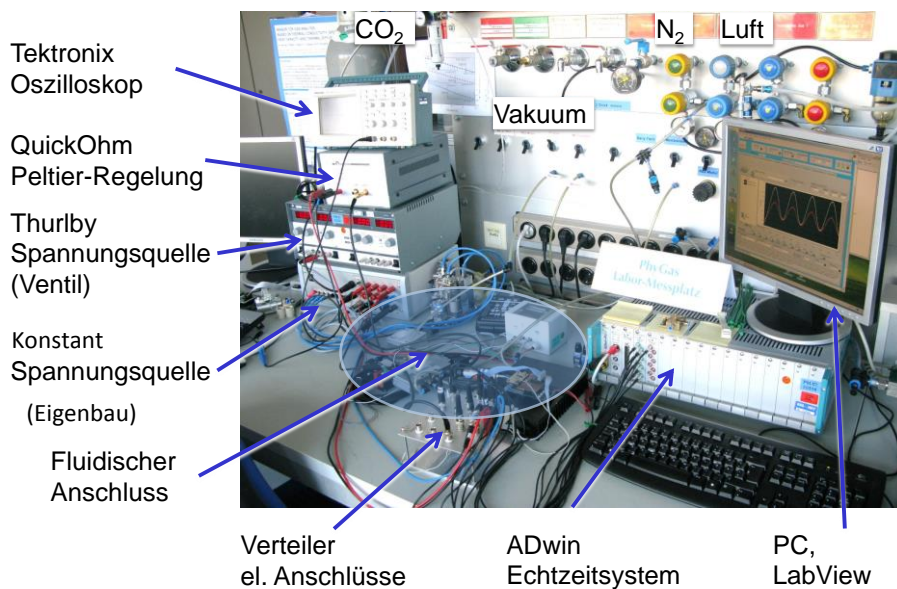


Abbildung 24: Gasgemisch-Messplatz mit seinen wesentlichen Komponenten

4.6.2 Voruntersuchungen am Sensor Modul

Es wurden mehrere Mustersensoren aus vorhandenen Sensor-Chips aufgebaut (Abbildung 17) und am physikalischen Gas-Messplatz bei verschiedenen Drücken (900...1200) mbar und Temperaturen (18..28) °C und in den Gasen Luft, N₂ und CO₂ mit einem Echtzeitsystem charakterisiert. Diese Messungen wurden in enger Zusammenarbeit mit ZBT definiert, um die notwendigen Sensor-Rohdaten für die mathematische Analyse zu liefern. Weiterhin wurden Messungen in unterschiedlichen Gaszusammensetzungen durchgeführt. Die Daten wurden mit ZBT diskutiert und analysiert. Abbildung 25 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt dieser Daten mit der entsprechenden grafischen Darstellung.

Diese Daten-Akquisition und deren Vorbereitung, Auswertung und Analyse für die Entwicklung der notwendigen Algorithmen hat sich als sehr zeitaufwendig erwiesen.

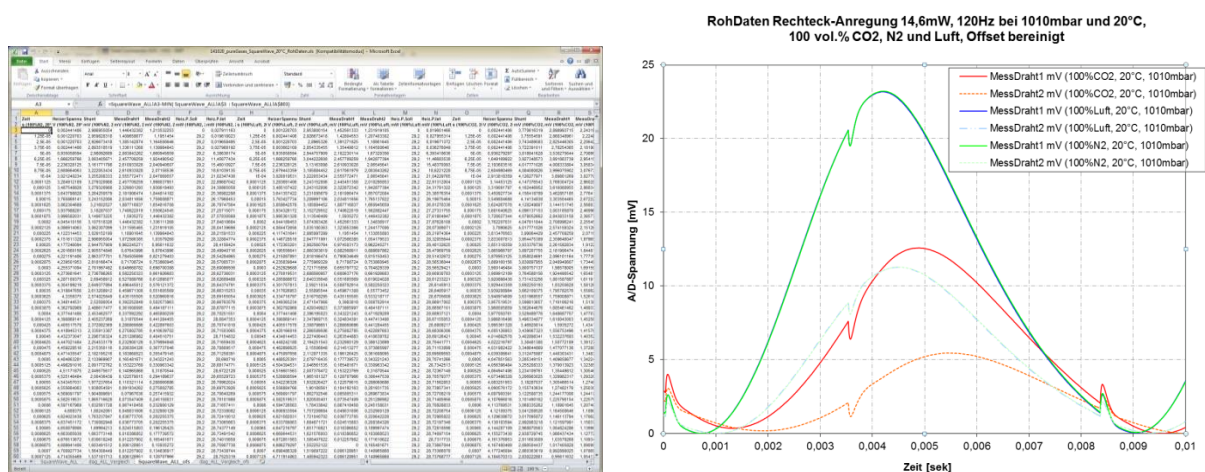


Abbildung 25: Screenshot eines Excel-Files zur Vorbereitung der mathematischen Signal-Analyse bei ZBT

Um die Präzision und Auflösung der Messungen zu erhöhen wurde der Gas-Messplatz ständig erweitert und optimiert. Dieser Aufwand war insbesondere notwendig, um das Konzept für die zukünftige Elektronik zu erarbeiten.


Aufgrund der hohen Quereffekte des thermischen Sensorsignals gegenüber Druck und Temperatur ist es nötig, die Signale dynamisch nachzuführen, um sie im optimalen Bereich des A/D Wandlers zu halten. Dazu wurden mehrere Konzepte validiert und schließlich in der aktuellen Hardware umgesetzt. Sowohl Phasenlage als auch Signalamplitude sind gasabhängig. Der MEMS-Sensor selbst ist damit ohne Datenakquisitionssystem (Echtzeit) oder eigene Auswerteelektronik nicht sinnvoll zu betreiben. Unter diesem Aspekt wurde die Entwicklung der Elektronik vorgezogen und in Demonstrator-Systemen realisiert.

Die Voruntersuchungen an vorhandenen Sensoren dienten zur Entwicklung der notwendigen Algorithmen und für das Elektronik-Konzept als Grundlage der künftigen Implementierung in den Versuchstestständen bei ZBT und GWI zur effizienten Entwicklung der Sensorintegration.


Mit den reinen Gasen (CO_2 , N_2) wurden die Abhängigkeiten von Temperatur und Druck auf die Sensor-Kennlinie untersucht.

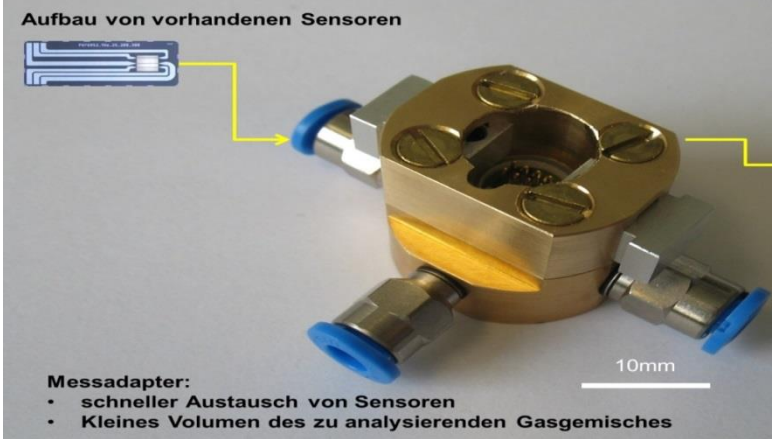
Die Arbeiten zur Charakterisierung der Sensor Module können mit folgender Darstellung zusammengefasst werden:

Aktueller Stand am HSG-IMIT



Aufbau von vorhandenen Sensoren






Messplatz:

- **Adaptierung**
- **Optimierung**
- **Software Erweiterung in Labview**

Direkte Analyse am Bildschirm



Messadapter:

- **schneller Austausch von Sensoren**
- **Kleines Volumen des zu analysierenden Gasgemisches**

28.10.2014 Brenngas- Sensor IMIT 5 innBW

4.6.3 Evaluierung der Messprinzipien des Sensors

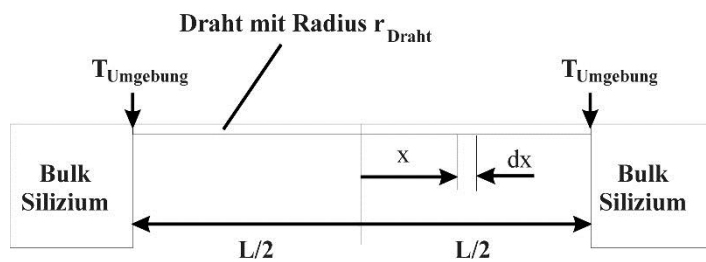
Unterschiedliche Ansteuerungen des MEMS-Sensors wurden an zwei verschiedenen Referenzgasen (Stickstoff und CO₂) getestet, um die optimale Gas Sensitivität des Sensors zu identifizieren. Die Charakterisierung des MEMS-Sensors gestaltete sich aufwendig, da eine Vielzahl noch offener Fragen durch gezielte Einzelversuche beantwortet werden musste. Zum großen Teil wurden Versuche zur Abschätzung der Größe der Einfluss-Parameter durchgeführt. Parallel zu den Messungen erfolgte die Einarbeitung in die Theorie der Gasgemische zur Erarbeitung der notwendigen Algorithmen für die Berechnung von Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit aus dem Sensor-Signal. Das beinhaltet ebenfalls eine Recherche nach belastbaren Tabellenwerten und Regressionsformeln für die reinen Gaskomponenten des Gemisches, notwendige Extrapolation für den atmosphärischen Bereich der CO₂ Konzentration in Stickstoff.

- **Analytische Berechnungen**

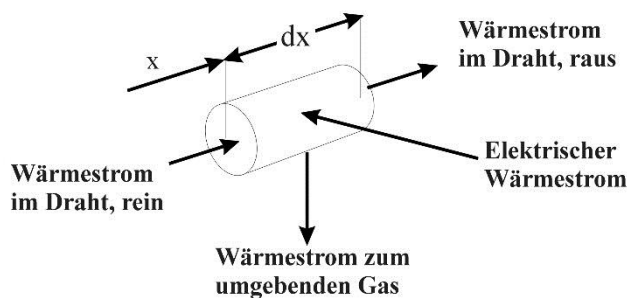
Ein kurzer Einblick in die analytischen Berechnungen zeigt die Komplexität der Theorie, insbesondere als Beispiel bezüglich des Temperatureinflusses. Ein erster wichtiger Parameter ist die eingespeiste Heizleistung in den Heizerdraht sowie die Art seiner Ansteuerung.

- **Einfaches Drahtmodell (Beschreibung)**

Für das einfachste Modell für einen Heizerdraht wird ein homogener Draht unendlicher Länge angenommen. Abbildung 26 zeigt schematisch den Aufbau mit den Aufhängepunkten des Drahtes. Schon beim Setzen der realen Randbedingungen für die linke und rechte Einspannung des Drahtes (Enden die auf Temperaturniveau des Bulk Siliziums aufgehängt sind), benötigt bereits das einfache Modell eine Rekursion aufgrund der lokalen Anhängigkeit des Temperaturverlaufes. Aufgrund der großen thermischen Masse des Bulk Siliziums werden die Drahtenden in erster Näherung die Umgebungstemperatur $T_{Umgebung}$ des Bulk Siliziums annehmen.



a)



b)

Abbildung 26: Drahtgeometrie. a) Gesamtansicht, b) Wärmehaushalt in einem Drahtelement dx

Der Draht wird elektrisch beheizt. Die Temperaturverteilung, die sich hierbei entlang des Drahtes einstellt, lässt sich unter Betrachtung der verschiedenen Wärmeverluste und Wärmequellen herleiten. Für ein Drahtelement dx im thermischen Gleichgewicht gilt

$$dQ_{\text{heiz}} = dQ_{\text{Leitung,Gas}} + dQ_{\text{Leitung,Draht}} + dQ_{\text{Strahlung}} + dQ_{\text{Konvektion}} \quad (10)$$

Hierbei ist dQ_{heiz} der Wärmestrom, der durch einen Heizstrom im Element dx erzeugt wird,

$dQ_{\text{Leitung,Gas}}$ ist der Wärmestrom des Elements dx zum umgebenden Gas aufgrund von Wärmeleitung,

$dQ_{\text{Leitung,Draht}}$ ist der Wärmestrom aufgrund von Wärmeleitung durch den Draht,

$dQ_{\text{Strahlung}}$ ist der Wärmestrom aufgrund von Strahlung, und

$dQ_{\text{Konvektion}}$ ist der Wärmestrom zum Gas aufgrund von Konvektion.

Die einzelnen Terme lassen sich folgendermaßen beschreiben. Der Wärmestrom durch einen elektrischen Strom I ist gegeben durch.

$$dQ_{\text{heiz}} = \frac{I^2 \rho_{\text{Draht}}}{A_{\text{Draht}}} dx \quad (11)$$

Hierbei ist ρ_{Draht} der spezifische Widerstand des Drahtmaterials, und A_{Draht} die Querschnittsfläche des Drahtes. Der Wärmestrom in das Gas aufgrund von Wärmeleitung ist gegeben durch

$$dQ_{\text{Leitung,Draht}} = 2\pi G_{\text{Gas}} \lambda_{\text{Gas}} (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}}) dx \quad (12)$$

G_{Gas} ist hierbei ein Geometriefaktor, λ_{Gas} die Wärmeleitfähigkeit des Gases und T_{Draht} die Temperatur des Drahtes. Die Größe des Geometriefaktors hängt stark von den thermischen Randbedingungen rings um den Draht ab. Bei hoher Heizleistung befindet sich z.B. unterhalb des Drahtes eine Wärmesenke (Si-Chip hat Umgebungstemperatur) während oberhalb des Heizers nur Gas ist. Nichtsdestotrotz und insbesondere bei geringer mittlerer Heizleistung aufgrund der periodischen Einspeisung kann man als grobe Abschätzung annehmen, dass das Gas rings um den Draht in einem Abstand Gehäuse Umgebungstemperatur besitzt. In diesem Fall liegt Zylindersymmetrie vor und der Geometriefaktor lässt sich analytisch berechnen [2]:

$$G_{\text{gas}} = [\ln(r_{\text{Gehäuse}}/r_{\text{Draht}})]^{-1} \quad (13)$$

Einsetzen von Gleichung (13) in (12) führt zu dem folgenden Ausdruck für den Wärmestrom in das Gas

$$dQ_{\text{Leitung,Draht}} = \frac{2\pi \lambda_{\text{Gas}} (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}})}{\ln(r_{\text{Gehäuse}}/r_{\text{Draht}})} dx \quad (14)$$

Der Wärmestrom aufgrund von Wärmeleitung im Draht ist gegeben durch

$$dQ_{\text{Leitung,Draht}} = -A_{\text{Draht}} \lambda_{\text{Draht}} \frac{d^2 T_{\text{Draht}}}{dx^2} dx \quad (15)$$

Hierbei ist λ_{Draht} die Wärmeleitfähigkeit des Drahtmaterials. Der Wärmestrom aufgrund von Strahlung ist gegeben durch

$$dQ_{\text{Strahlung}} = 2\pi r_{\text{Draht}} \sigma \varepsilon (T_{\text{Draht}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4) dx \quad (16)$$

wobei σ die Stefan-Boltzmann Konstante ist und ε der Emissionsgrad des Drahtes. In den meisten Fällen kann der Wärmestrom durch Strahlung vernachlässigt werden. Nur im Fall sehr hoher Drahttemperaturen sollte man diesen Term mit in Betracht ziehen. Der letzte Term, der Wärmestrom aufgrund von Konvektion lässt sich schreiben als

$$dQ_{\text{Konvektion}} = 2\pi r_{\text{Draht}} h (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}}) dx \quad (17)$$

h steht hier für den Wärmeübergangskoeffizienten. Dieser Term kann ähnlich wie der Strahlungsterm in erster Näherung vernachlässigt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass der Sensor keiner erzwungenen Konvektion (Strömung) ausgesetzt ist.

Setzt man diese Terme in Gleichung (10) ein, so erhält man folgende Differentialgleichung.

$$\lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}} \frac{d^2 T_{\text{Draht}}}{d^2 x} + \frac{I^2 \rho_{\text{Draht}}}{A_{\text{Draht}}} - \frac{2\pi \lambda_{\text{Gas}}}{\ln(r_{\text{Gehäuse}}/r_{\text{Draht}})} (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}}) = 0 \quad (18)$$

Berücksichtigt man zusätzlich, dass der spezifische Widerstand des Drahtes temperaturempfindlich ist, $\rho_{\text{Draht}} = \rho_{\text{Umgebung}} + \rho_0 \alpha_{\text{TKR}} (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}})$, wobei r_{Umgebung} und r_0 dem spezifischem Widerstand bei Umgebungstemperatur und 0°C entsprechen, so erhält man Gleichung (19)

$$\lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}} \frac{d^2 T_{\text{Draht}}}{d^2 x} + \left[\frac{I^2 \rho_0 \alpha_{\text{TKR}}}{A_{\text{Draht}}} - \frac{2\pi \lambda_{\text{Gas}}}{\ln(r_{\text{Gehäuse}}/r_{\text{Draht}})} \right] (T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}}) + \frac{I^2 \rho_{\text{Umgebung}}}{A_{\text{Draht}}} = 0 \quad (19)$$

Diese Gleichung lässt sich mit der Substitution, $T_1 = T_{\text{Draht}} - T_{\text{Umgebung}}$, vereinfacht schreiben als

$$\frac{d^2 T_1}{d^2 x} + K_1 T_1 + K_2 = 0 \quad (20)$$

mit $K_1 = \frac{I^2 \rho_0 \alpha_{\text{TKR}}}{\lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}}^2} - \frac{2\pi \lambda_{\text{Gas}}}{\lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}} \ln(r_{\text{Gehäuse}}/r_{\text{Draht}})}$ und $K_2 = \frac{I^2 \rho_{\text{Umgebung}}}{\lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}}^2}$

In den meisten Fällen ist K_1 negativ und die Lösung für einen Draht von Länge L kann mit Gleichung (21) beschrieben werden.

$$T_{\text{Draht}} = \frac{K_2}{|K_1|} \left[1 - \frac{\cosh(|K_1|^{1/2} x)}{\cosh(|K_1|^{1/2} L/2)} \right] + T_{\text{Umgebung}} \quad (21)$$

Die mittlere Drahttemperatur $\overline{T_{\text{Draht}}}$ und der Drahtwiderstand R_{Draht} lassen sich mit Hilfe dieser Lösung durch Integration herleiten

$$\overline{T_{\text{Draht}}} = \frac{K_2}{|K_1|} \left[1 - \frac{\tanh(|K_1|^{1/2} L/2)}{|K_1|^{1/2} L/2} \right] + T_{\text{Umgebung}} \quad \text{und} \quad R_{\text{Draht}} = \frac{\rho_0 L}{\pi r_w^2} \left[1 + \alpha_{\text{TKR}} \overline{T_{\text{Draht}}} \right] \quad (22)$$

Weitere interessante Parameter sind die insgesamt eingetragene Heizleistung P_{heiz} und die nicht zum Sensorsignal beitragenden Verluste P_{Verlust} durch die Drahtaufhängungen. Mit Hilfe dieser beiden Terme lässt sich der Wirkungsgrad η des Sensors abschätzen, also der Anteil der Heizleistung, der zum Sensorsignal beiträgt.

$$P_{\text{heiz}} = I^2 R_{\text{Draht}}, \quad P_{\text{Verlust}} = 2 \lambda_{\text{Draht}} A_{\text{Draht}} \left. \frac{dT_{\text{Draht}}}{dx} \right|_{x=L/2} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{P_{\text{heiz}} - P_{\text{Verlust}}}{P_{\text{heiz}}} \quad (23)$$

- **Berechnungen und Ergebnisse**

In Mathematica wurden verschiedene Lösungen berechnet, die das Verhalten des Mikrodrahtes bei verschiedenen Heizleistungen beschreiben.

- Im Heizer stellt sich ein nichtlineares, parabelförmiges Temperaturprofil ein, wie beispielhaft in Abbildung 27 gezeigt. Die Maximaltemperatur ist in der Heizer-Mitte.
- Die maximale Temperatur in Drahtmitte ist proportional zur Heizleistung.
- Die mittlere Temperatur des Heizers ist proportional zur Heizleistung.
- Die mittlere Heizer-Temperatur sinkt mit der Wärmeleitfähigkeit des Mediums.

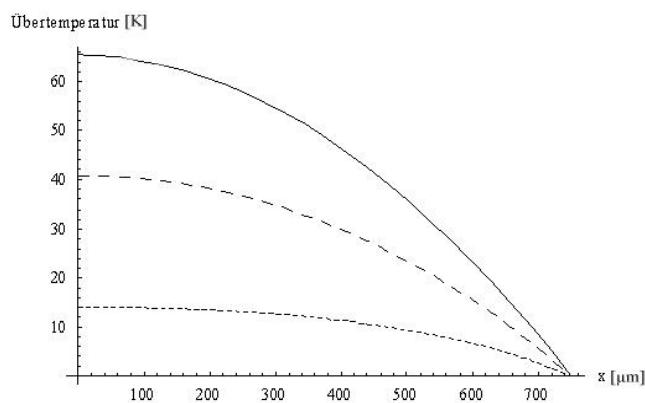


Abbildung 27: Temperaturverlauf entlang eines 1500 µm langen Drahtes in Vakuum (durchgezogene Linie), Stickstoff (gestrichelte Linie), und Helium (gepunktete Linie). Heizstrom $I = 0.5 \text{ mA}$

- **Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit**

Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit bei sinusförmiger Heizleistung kann zur Beschreibung des sich ausbreitenden Temperaturfeldes ein Modell nach [2] herangezogen werden.

Folgende Gleichung beschreibt die zeitabhängige (Zeit t) Temperatursausbreitung entlang der Längsachse x in einen Stab, der an einem Ende mit einer sinusförmigen Temperatur beaufschlagt wird (Mittelwert T_m , Amplitude T_A , Winkelfrequenz ω):

$$T(x, t) = T_m + T_A \cdot \eta \cdot e^{-k_1 \cdot x} \cdot \sin(2\pi f \cdot t - (k_1 \cdot x + \epsilon)) \quad (24)$$

Das Temperaturfeld erfährt abhängig vom durch das Medium zurückgelegten Weg x die Phasenverschiebung $k_1 \cdot x$ und die Dämpfung $e^{-k_1 \cdot x}$. Beim Eintritt ins Medium erfährt das Temperaturfeld die Phasenverschiebung ϵ und die Dämpfung η .

Der wesentliche Faktor für die Änderung der wegabhängigen Größen, k_1 , hängt nach [2] von der Temperaturleitfähigkeit a , der Kreisfrequenz ω und somit von der Anregungsfrequenz f ab:

$$k_1 = \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot a}} = \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \quad (25)$$

Um die Temperaturleitfähigkeit nach dem oben genannten Modell zu bestimmen, ist die Auswertung der Phasenverschiebung ausreichend. Die gesamte Phasenverschiebung in (24) beträgt:

$$\Delta\varphi = k_1 \cdot x + \epsilon \quad (26)$$

Werden die Messungen in zwei verschiedenen Abständen miteinander verglichen, so kürzen sich die konstanten Wärmeübergangseffekte heraus:

$$\Delta\varphi(x_2) - \Delta\varphi(x_1) = [(k_1 \cdot x_2 + \epsilon) - (k_1 \cdot x_1 + \epsilon)] \quad (27)$$

Vereinfacht mit den Differenzen $\Delta\varphi_{12} = \Delta\varphi(x_2) - \Delta\varphi(x_1)$ und $\Delta x_{12} = x_2 - x_1$

$$\Delta\varphi_{12} = k_1 \cdot \Delta x_{12} \quad (28)$$

und mit (25) ergibt sich:

$$\Delta\varphi_{12} = \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot \Delta x_{12} \quad (29)$$

Für die Temperaturleitfähigkeit a (mit Winkeln im Bogenmaß) gilt:

$$a = \pi \cdot f \cdot \frac{\Delta x_{12}^2}{\Delta\varphi_{12}^2} \quad (30)$$

Liegen die Phasenverschiebungen im Gradmaß vor, so gilt: (31)

$$a = \frac{180^{\circ 2} \cdot f}{\pi} \cdot \frac{\Delta x_{12}^2}{\Delta\varphi_{12}^2}$$

Diese Berechnungen sind Grundlage für die erzielten Ergebnisse innerhalb des Projektes zum Redesign des thermischen Gas Sensors. Dieses Redesign soll in einer weiteren Zusammenarbeit mit GWI und ZBT erfolgen.

- **Berechnungsmethoden der Stoffeigenschaften des Gemisches**

Für die Berechnung der Stoffeigenschaften eines Gas-Gemisches wurde stets die vollständige und homogene Durchmischung vorausgesetzt. Die Gas-Stoffwerte des Gemisches wurden näherungsweise aus den Stoffwerten der reinen Komponenten durch Interpolation berechnet. Daraus konnten die Eigenschaften der jeweiligen Gase bei einer Temperatur von 20°C bestimmt und in die Berechnung des Gesamtgemisches implementiert werden.

Im Folgenden bezeichnet M_i die Molare Masse, σ_i den Molenbruch und w_i den Massenbruch des i -ten Bestandteils des Gasgemisches.

Für ideale Gemische gelten folgende Beziehungen:

$$p_g \cdot V_g = n_g \cdot R^* \cdot T \quad \text{und dabei für jede Teilkomponente: } p_i \cdot V_g = n_i \cdot R^* \cdot T \quad (32)$$

mit der universellen Gaskonstante

$$R^* = R_i \cdot M_i = R_g \cdot M_g = 8,3144 \quad \rightarrow \quad R_i = \frac{R^*}{M_i} \quad (33)$$

Daraus kann die mittlere Molare Masse berechnet werden

$$w_i = \sigma_i \cdot \frac{M_i}{M_g} \quad \text{mit} \quad (34)$$

$$M_g = \sum_i \sigma_i \cdot M_i = \left(\sum_i \frac{w_i}{M_i(T)} \right)^{-1} \quad \text{mit} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (35)$$

Die spezifische Wärmekapazität des Gemisches berechnet sich wie folgt:

$$c_{vg} = \sum_i w_i \cdot c_{vi} \quad \text{und isobare spezifische Wärmekapazität zu: } c_{pg} = \sum_i w_i \cdot c_{pi} \quad (36)$$

Die Dichte eines Gasgemisches ergibt sich nach dem Gesetz von Amagat [1] mit:

$$\rho_g(T) = \left(\sum_i \frac{w_i}{\rho_i(T)} \right)^{-1} \quad \text{wobei } T \text{ die Gastemperatur ist.} \quad (37)$$

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ eines Gasgemisches ist relativ komplex. Unterschiedliche Formeln (einschließlich in Matrizen-Form) können dafür eingesetzt werden. In dieser Studie wird die Gasgemisch-Formel von Wassiljewa [4] verwendet, da die Berechnung noch in Microsoft-Excel durchgeführt werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit λ des Gesamtgemisches lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\lambda(T) = \frac{\sum_i w_i \lambda_i(T)}{\sum_j \sigma_j \Phi_{ij}(T)} \quad \text{(Wärmeleitfähigkeit),} \quad (38)$$

wobei die Korrekturfaktoren $\Phi_{ij}(T)$ sich nach **Mason** und **Saxena** [1] aus den Viskositätskoeffizienten

$\eta_i(T)$ und den Molaren Massen M_i der jeweiligen Gase ergeben.

$$\eta(T) = \sum_i \frac{\sigma_i \eta_i(T)}{\sum_j \sigma_j \Phi_{ij}(T)} \quad \text{(Viskosität)} \quad (39)$$

und

$$\Phi_{ij}(T) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\eta_i(T)}{\eta_j(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad \text{(Korrekturfaktor)} \quad (40)$$

Mit diesem Rechenablauf wurden die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der Gemische als Grundlage das weitere Vorgehen im Vorhaben berechnet.

- **Messergebnisse**

Es wurde eine große Datenmenge generiert und analysiert, um die Komplexität des Prinzips zu studieren und Algorithmen für die Elektronik definieren und implementieren zu können. Durch die Vielzahl der Messungen werden nachfolgend nur Beispiele der Zusammenhänge dargestellt.

- **Binäres Gemisch am HS-VS**

In Abbildung 28 ist die CO₂ -Abhängigkeit des Sensors bei konstanter Temperatur und konstantem Druck dargestellt.

D1-Hz.dPhi (rot): Phasendifferenz zwischen Heizer und Detektor 1 (200µm Abstand)
 D2-Hz.dPhi (blau): Phasendifferenz zwischen Heizer und Detektor 2 (300µm Abstand)
 D2-D1.dPhi (grün, rechte y-Achse) Phasendifferenz zwischen Detektor 2 und Detektor 1

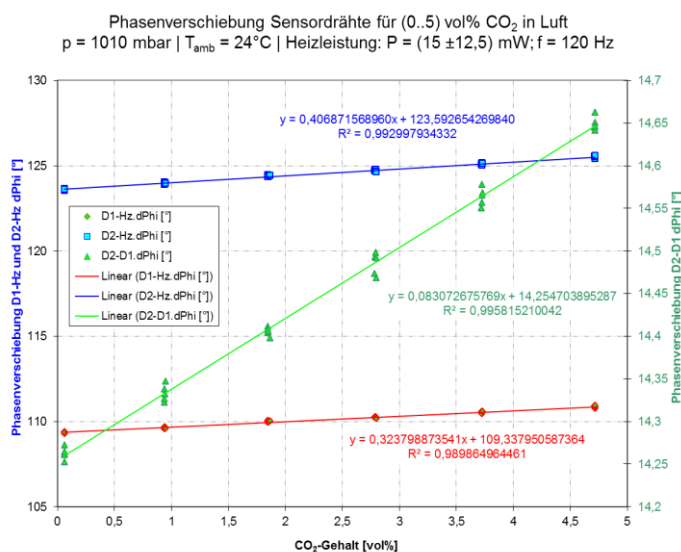


Abbildung 28: Darstellung der Phasenverschiebungen

- **Druck Abhängigkeit**

Das Sensorsignal ist stark von Druck und Temperatur abhängig. Zur korrekten Bestimmungen der Gaseigenschaften müssen deshalb die Quereffekte bekannt sein und von den Algorithmen korrigiert werden. Nachstehend ist die Querempfindlichkeit des Sensorsignals gegenüber dem absoluten Druck dargestellt (Abbildung 29).

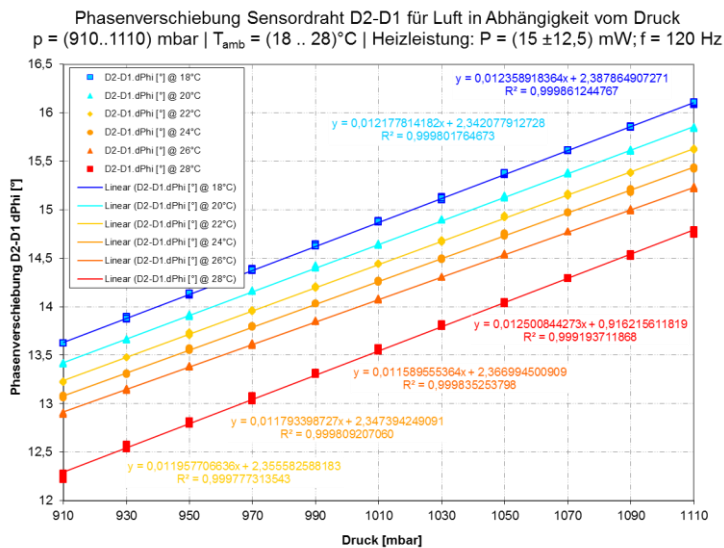


Abbildung 29: Querempfindlichkeit der Phasen-Verschiebung D2-D1 gegenüber Druck über unterschiedliche Temperaturen in Luft

Der Druck-Einfluss zeigt einen linearen Zusammenhang, der Temperatur-Einfluss einen quadratischen, wie theoretisch berechnet. Beide Querempfindlichkeiten liegen in der Größenordnung des Signals für die Gaskonzentration selbst.

- **Heizleistung und Frequenz-Abhängigkeit**

Verglichen mit Luft muss bei Messungen in Brenngasen die Heizleistung etwas reduziert werden, damit das System nicht seinen A/D Bereich überschreitet. Bei der Heizleistungs-Variation hat sich herausgestellt, dass es in der Praxis sinnvoll ist, das System mit größtmöglichen Sensor-Amplituden zu betreiben und somit stabilere Signale zu erhalten, als die Heizleistung auf ein Minimum einzustellen, bei der das Probegas zwar thermisch weniger beeinflusst wird, jedoch auch der Signal-Rausch-Abstand sinkt. Die in den Sensor periodisch eingetragene Heizenergie muss das Probevolumen innerhalb dieser Periode verlassen können, damit es sich nicht stetig aufheizt. Bei den drei aufgebauten Mess-Systemen wurde eine Spitzen-Heizleistung von ca. 26 mW bei 120 Hz fest eingestellt.

Das Sensorverhalten stellt einen idealen Tiefpass 1. Ordnung dar, es existieren keine oberwelligen Spektralanteile im Sensorsignal. Aus diesem Grund ergibt ein aktives Wobbeln durch ein Frequenzspektrum keine zusätzliche Information. So wurde beschlossen, den Sensor bei einer fixen Frequenz zu betreiben, der Elektronik-Aufwand für das System konnte reduziert werden, die notwendige Messzeit bis zum Erhalt eines gesicherten Wertes ist deutlich kürzer.

Je höher die Anregungsfrequenz am Heizer wird, desto weniger Energie kann zwischen Heizer und Detektor durch das Gas übertragen werden, weil die thermischen Massen des Sensors selbst die Übertragungsgeschwindigkeiten zwischen Festkörper und Gas begrenzen. Die Amplitude sinkt mit zunehmender Frequenz zu einem verschwindenden Signal gegen Null, die Phasenverschiebung sättigt sich auf ein Maximum.

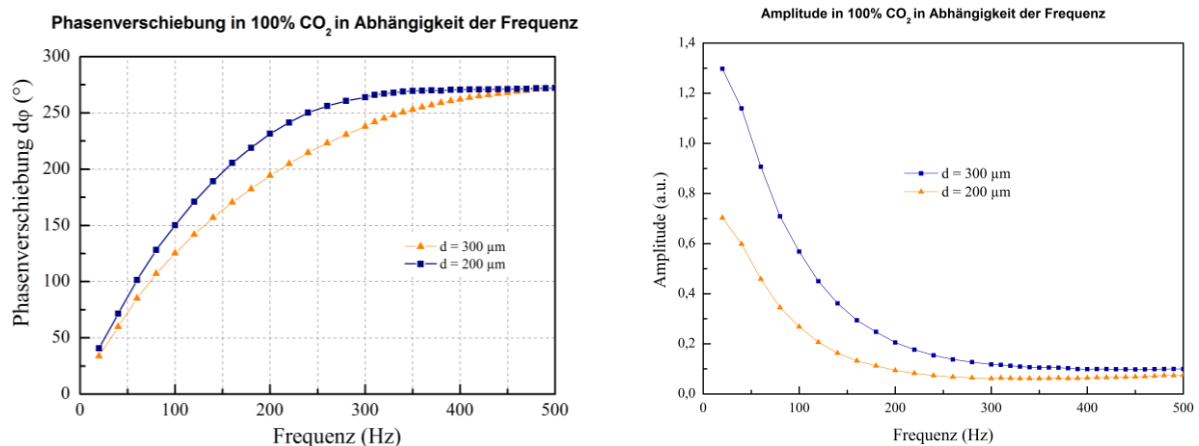


Abbildung 30: Darstellung des Sensorsignals für Phase und Amplitude über der Frequenz bei Messung in CO₂. Die Phase geht in Sättigung, die Amplitude sinkt gegen Null

Die Bildung des Optimums aus Phasenauflösung, Phasendifferenz und Amplitude für verschiedene Gasgemische ergab eine beste Festfrequenz von 120 Hz für den Sensor. Alle weiteren Messungen wurden mit 26 mW Heizleistung und 120 Hz Anregungsfrequenz durchgeführt.

- **Gasgemische bei ZBT**

Um die Messungen beim ZBT und GWI mit dem Sensorsystem durchführen zu können, war es wichtig, zunächst das Sensorsystem kennen zu lernen, sowie die Einweisung in das LabView Programms mit beiden Partnern durchzuführen. Dafür hat das HS-VS einen transportfähiger Messstand zur Charakterisierung von Gasgemischen mit 3 Durchfluss-Reglern für separate Gase, einer Gas-Mischkammer, einem NDIR CO₂-Referenz Sensor, der Messkammer zur Aufnahme des Sensor-Moduls, montiert auf einem Peltier-Kühler, der die Gastemperatur im Bereich (16..28) °C mit 0,1 K genau regelt und dem Druckregler zur Einstellung des absoluten Gasdruckes (500..2000) mbar auf kleinem Bauraum entwickelt (Abbildung 31). Das Gas wird über das Hausvakuum abgesaugt. Der Messstand wurde in einem Workshop vor Ort bei den Partnern ausführlich erklärt. HS-VS stand für Fragen zum Programm, Adaptierung und Optimierung sowie für weitere Erklärungen bereit.

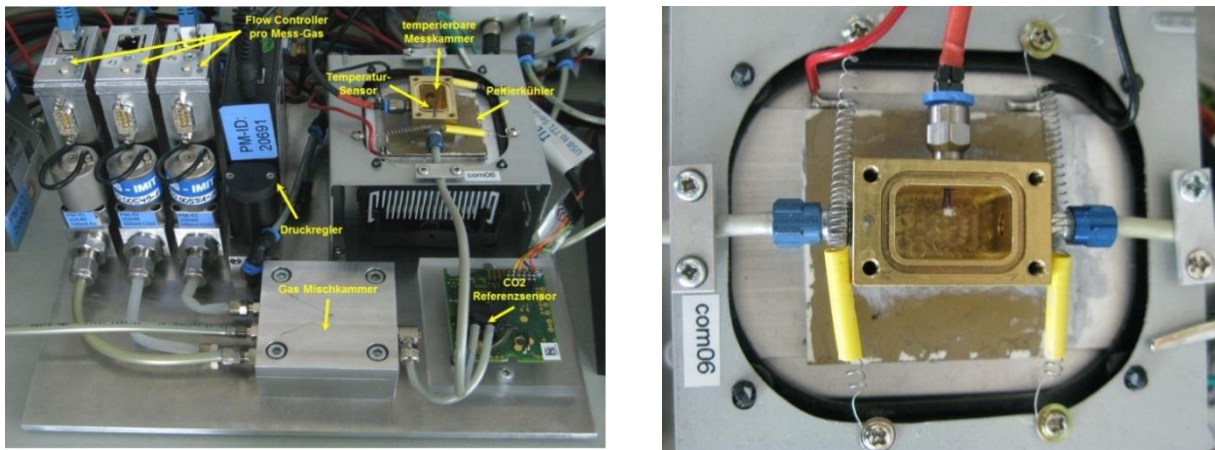


Abbildung 31: Transportfähiger Messstand zur Charakterisierung von Gasgemischen

Auf dem Messplatz wurden unterschiedliche Gas-Zusammensetzungen untersucht. Nachfolgende Grafik zeigt die Veränderung des Phasen-Signals des Sensors für Methan bei zunehmender Zumischung von Stickstoff als nahezu lineares Verhalten. Die Nichtlinearität im 100 ml Bereich könnte ein Hinweis darauf sein, dass der verwendete Flow Controller zur Gemischbildung nicht korrekt kalibriert war.

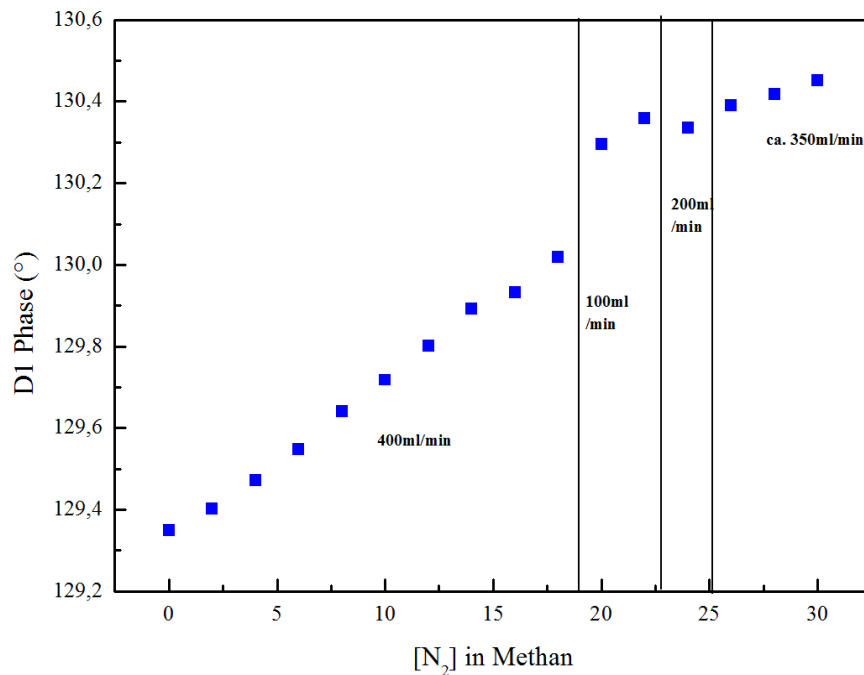


Abbildung 32: Phasen-Signal in Abhängigkeit der Stickstoff-Konzentration in Methan (23.02.15 am ZBT)

Die folgenden beiden Grafiken zeigen die Sensorsignale für verschiedene Brenngase und deren Gemische: Methan, Ethan und Propan, sowie die Gemische: Methan95-Ethan05, Methan93-Ethan05-CO₂02, Methan91-Ethan05-CO₂04, Methan91-Ethan05-CO₂02-Propan02, Methan90-Ethan10 und Erdgas-H (die 2-stelligen Ziffern bezeichnen den Anteil der Gaskomponenten in Volumen-Prozent).

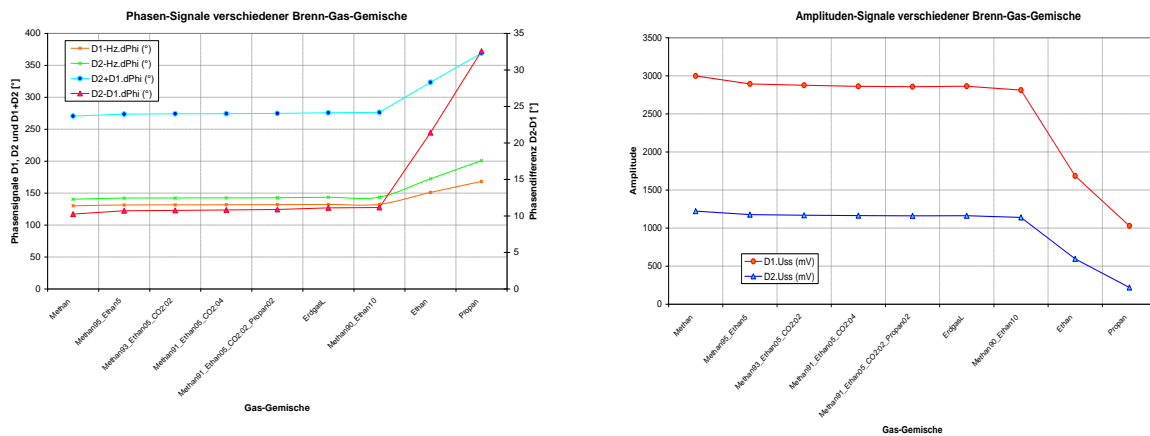


Abbildung 33: Sensorsignale für Phase und Amplitude bei verschiedenen Brenngas-Gemischen

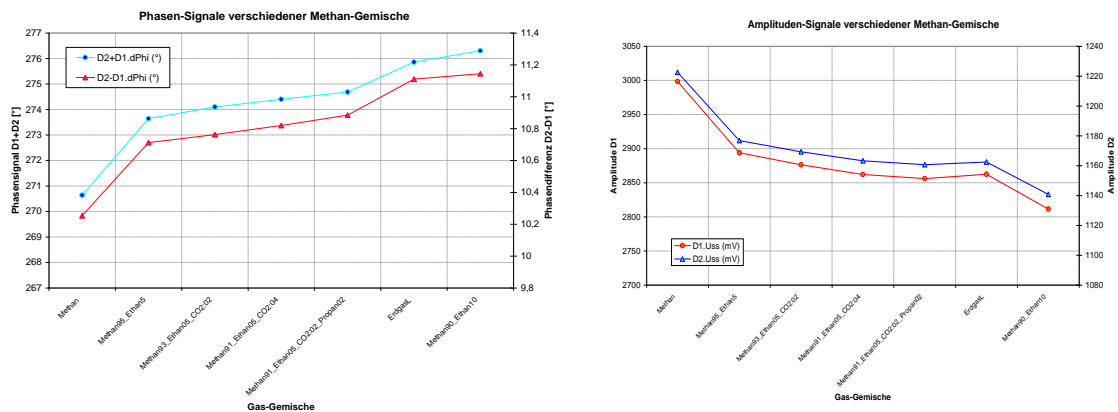


Abbildung 34: Sensorsignale für Phase und Amplitude bei Methan-Gemischen mit Anteilen von (2,...,10) Vol. % weiterer Gaskomponenten.

Deutliche Unterschiede zueinander zeigen Methan, Ethan und Propan, jedoch differieren auch die Methangemische mit Anteilen von 2 bis 10 Vol% anderer Gase zueinander.

Das Sensorsignal zeigt starke Druck- und Temperatur-Abhängigkeiten. Zur korrekten Bestimmung der Gaseigenschaften für Standardbedingungen aus Tabellenwerken müssen deshalb die Quereffekte bekannt sein und korrigiert werden. Der Druck-Einfluss zeigt einen linearen Zusammenhang, der Temperatur-Einfluss einen quadratischen. Beide Querempfindlichkeiten liegen in der Größenordnung des Signals für die Gaskonzentration selbst.

4.7 Entwicklung der Algorithmen und Elektronik

Als Grundlage zur Durchführung fundierter Messungen für die Gasanalyse wurde auf Basis des vorhandenen Draht-Sensors eine Elektronik weiterentwickelt, an das Einsatzgebiet Gas-Metering adaptiert und realisiert. Abbildung 35 zeigt das geöffnete System mit den beiden Elektronik-Platinen: Die analoge Signalaufbereitung (oben) und den Digital-Teil (vorn). Als μ Controller kommt ein MSP430F5528 von Texas Instruments zum Einsatz, der eine skalierbare ausbaufähige Kapazität besitzt. Neben der Daten-Akquisition hat der μ Controller die Aufgabe, mithilfe der hinterlegten Kalibrierdaten zur Sensor-Linearisierung und über die Algorithmen ein validierbares Signal für die Gaszusammensetzung zu liefern. Das System misst die Signale Phasenverschiebung und Amplitude (Drahtsensor) sowie Druck und Temperatur (externe Sensoren). Wegen der hohen Quereffekte des thermischen Sensorsignals gegenüber Druck und Temperatur, führt der μ Controller die Signale dynamisch nach, um sie im optimalen Bereich des A/D Wandlers zu halten.

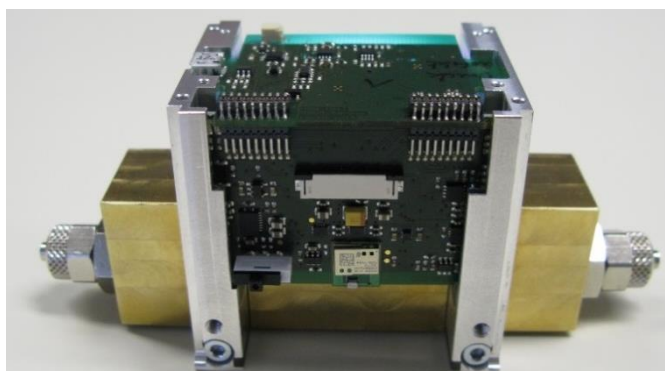


Abbildung 35: geöffnetes System mit Blick auf die realisierte integrierte Elektronik

Die Weiterentwicklung und Implementierung von adaptierten und optimierten Algorithmen wird neben der Entwicklung des neuen Sensorchips für das HS-VS ein wesentliches Arbeitsgebiet im weiteren Forschungsvorhaben darstellen, wodurch der Vorteil genutzt werden kann, dass auf eine optimierte Hardware aufgebaut werden kann.

Messbasis für alle weiteren Untersuchungen sind die drei aufgebauten Mess-Systeme. Obwohl für jedes Gerät die Messdaten separat zu betrachten sind und die Werte aufgrund von Offset und individuellen Kennlinien miteinander nicht vermischt werden dürfen, ist der relative Vergleich gut möglich, insbesondere wenn gleiche Einstellungen und Referenzgase verwendet wurden. Basis dafür bilden die Referenzmessungen bei Hahn-Schickard vor der Übergabe der Geräte.

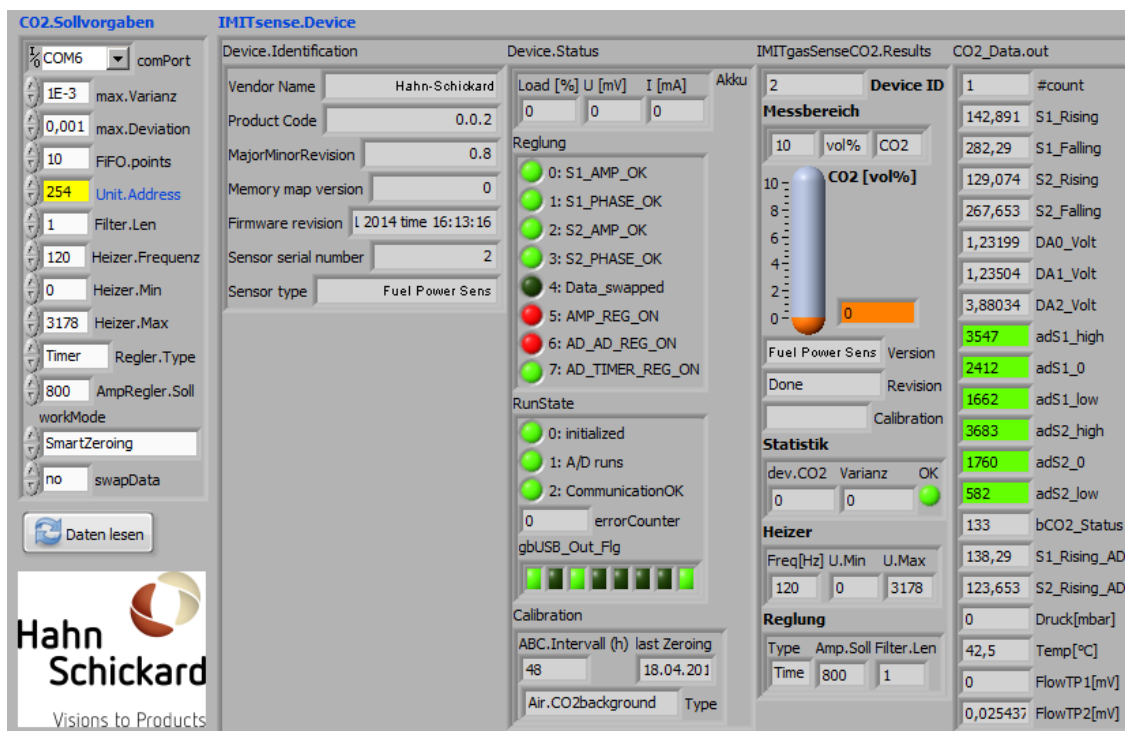


Abbildung 36: Software-Oberfläche

In Abbildung 36 ist die Software-Oberfläche für den Gerätetreiber des Mess-Systems mit den einstellbaren Vorgabeparametern, dem aktuellen Status und den zurückgegebenen Messdaten dargestellt.

Das Diagramm in Abbildung 37 zeigt die Matrix der Messdaten einer Variation aus Gas-Konzentration von (0...5) Vol. % CO₂ in Stickstoff in Druckbereich (900...1200) mbar. Mithilfe einer druckabhängigen Polynomfunktion lässt sich die grüne Linie der Kalibrierkurve des aktuellen Arbeitsdrucks verschieben.

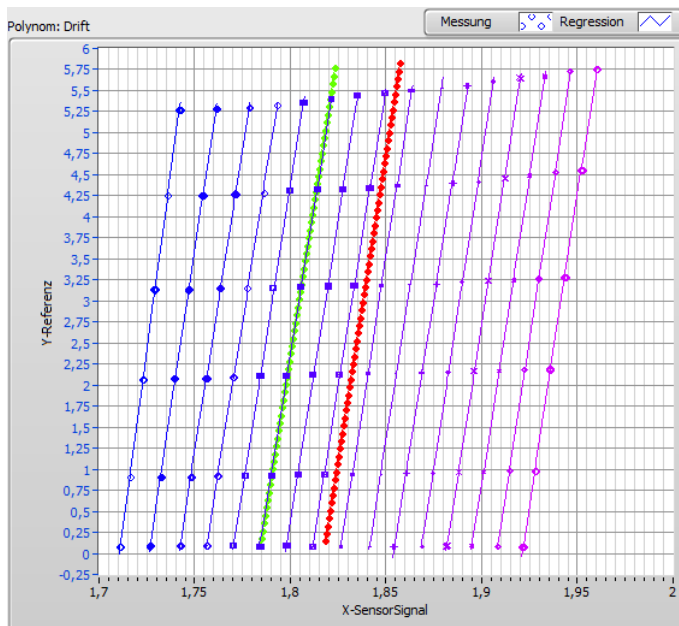


Abbildung 37: Matrix der Messdaten einer Variation aus Gas-Konzentration von (0...5) vol. % CO₂ in Stickstoff

Es wurden mehrere bei Hahn-Schickard zur Verfügung stehende Gase auf ihre Druck- und Temperatur-Abhängigkeit untersucht: Luft (R-729); Stickstoff (R-728, N₂); Kohlendioxid (R-744, CO₂); Argon (R-740, Ar); Schwefelhexafluorid (R-846, SF₆); Tetrafluormethan (R-14, CF₄); Octafluorocyclobutan (R-C318, C₄F₈).

Es gestaltete es sich schwieriger als erwartet, einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen den Messsignalen und den ihrerseits von Druck und Temperatur abhängigen thermischen Kenngrößen der Gaskomponenten herzustellen, um auf die Gasanteile und ihre Konzentrationen im Gemisch rückzuschließen. Dazu wurde folgender Weg beschritten: Systematische Analyse der Messdaten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für die einzelnen (reinen) Gase, Regression der Druck- und Temperatur-Abhängigkeiten zur Ausgabe eines normierten Wertes unter Standardbedingungen, Vergleich der Ergebnisse und Bildung einer allgemein gültigen Korrelation zur Rückrechnung eines beliebigen Gasgemisches auf Standardbedingungen. Die Implementierung dieser Algorithmen in die Firmware wurde erarbeitet.

4.8 Zusammenfassung der Arbeiten

Es wurde das Konzept für die Integration der MEMS Sensorik in ein angepasstes Gehäuse mit Definition und Optimierung der unterschiedlichen Schnittstellen (mechanische, fluidische, elektrische Ankopplung) zwischen Sensoreinheit und Gasleitung erarbeitet. Der vorliegende thermische MEMS Sensor wurde zunächst in einem kompakten einfachen Package aufgebaut und auf dem Messplatz charakterisiert. Die Daten wurden dem ZBT zur Erarbeitung eines mathematischen Ansatzes für die Unterscheidung mehrkomponentiger Gasgemische zur Verfügung gestellt und bildeten gleichzeitig die Grundlage zur Erarbeitung eines Elektronik-Konzeptes zur variablen Ansteuerung des Sensors, das sowohl CO₂-Luft-Gemische als auch Brenngase messen kann. Beide Konzepte für Packaging und Elektronik wurden zusammengeführt und daraus drei Demonstratoren für das Projektvorhaben realisiert. Diese waren über die gesamte Projektlaufzeit im Einsatz und bildeten die Basis für die Erhebung sämtlicher weiteren Messdaten.

Mit den von Hahn-Schickard an ZBT und GWI ausgelieferten Demonstratoren konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen zur Verfügung stehenden Brenngase durch Messung ihrer thermischen Eigenschaften mit dem Sensorsystem voneinander gut unterscheidbar sind. Allerdings werden die Signale in ihren Absolutwerten durch Temperatur- und Druck-Driften erheblich beeinflusst. Nach der Charakterisierung einiger ungiftiger Gase, die bei der Forschungsstelle 2, Hahn-Schickard vermessen wurden und der umfangreichen Messungen vom GWI, dass mehrere Gase bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen charakterisiert hat, stand nun eine ausreichende Datenmenge zur Verfügung, um die Temperatur- und Druck-Driften für die einzelnen Testgase zu bestimmen.

Sowohl bei GWI und Hahn-Schickard wurde auf Basis der Messdaten ein Algorithmus entwickelt, mit dem das Sensorsignal eines Gases auf Standardbedingungen normiert werden kann, so dass unterschiedliche Messungen Druck- und Temperatur- kompensiert und somit miteinander vergleichbar werden. Gegenwärtig wird der vom GWI gefundene Algorithmus zur Berechnung des Brennwertes in die Software implementiert und den Instituten zur Verfügung gestellt.

Um das Ziel der allgemeinen Kalibrierbarkeit des Systems zu erreichen, entwickelt Hahn-Schickard in AP 2.6 die Algorithmen so, dass das System direkt die thermischen Größen für Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit ausgibt. Es ist die Korrelation zwischen den Messwerten und den thermischen Eigenschaften der Gase aus Tabellenwerken herzustellen. Der in AP 2.7 geplante Technologie-Durchlauf wurde zugunsten der in AP 2.6 abzuschließenden Arbeiten im Vorhaben nicht durchgeführt, um das Projektziel der allgemeinen Kalibrierfähigkeit des Systems erreichen zu können, so dass ein fundiertes Systemverständnis erlangt und notwendige Design-Rules für eine neue Sensorgeneration erarbeitet werden konnten.

Im Forschungsvorhaben konnte die sichere Ermittlung des Brennwertes allein über das thermische Verfahren nicht erreicht werden: Nichtbrennbare Gase wie Stickstoff und insbesondere Kohlendioxid zeigen eine zu geringe Unterscheidbarkeit gegenüber brennbaren höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. So besitzt Biogas einen erhöhten CO₂-Anteil, der zudem schwanken kann.

Das im Projekt entwickelte Sensorsystem (Abbildung 38) folgt den thermischen Gasgemisch-Eigenschaften gut: Die Temperaturleitfähigkeit könnte mit dem Brennwert korreliert werden, wenn alle im Gas vorliegenden Kohlenstoffatome an der exothermen Verbrennungsreaktion teilhaben würden. Besteht das Brenngas aber auch aus Anteilen von Kohlendioxid, so ist die gemessene Menge der Kohlenstoffatome

zwar insgesamt vorhanden, jedoch tragen die zu Kohlendioxid gebundenen Moleküle nicht zur Verbrennung bei.

Aus diesem Grund wird aktuell ein neues Vorhaben beantragt, in ein über Korrelation arbeitendes Multi-Parameter-System entwickelt werden soll. Dieses wird mit weiteren Sensoren ausgestattet, die den nicht brennbaren Anteil im Gasgemisch sicher bestimmen können. Nach Validierung und Bewertung verschiedener käuflicher und eigener Sensorprinzipien sollen die ausgewählten Sensoren im System integriert werden. Zudem wird das System mit einem thermischen Durchfluss-Sensor ausgestattet, um Gasverbrauch und weitere Parameter bestimmen zu können. Aus der auf diese Weise möglichen Multi-Parameter-Analyse zusätzlicher Gaseigenschaften wird erwartet, dass Wobbe-Index und Brennwert robust und sicher ermittelt werden können.

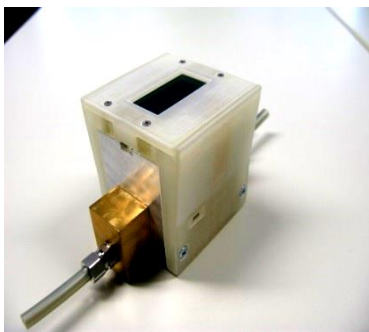


Abbildung 38: Das System

5 DARSTELLUNG DER ARBEITEN AM GWI

5.1 Theoretische Vorbereitung der experimentellen Untersuchungen

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Gaszusammensetzungen wurde eine Versuchsplanungsmatrix mit den das Gesamtspektrum abbildenden Gasen entworfen.

Es wurden Daten von marktgängigen Erdgasen und LPG-Zusammensetzungen zusammengestellt, Analysen beigelegt und die Hauptkomponenten bestimmt. Auf Basis dieser Daten wurden Gasmischungen zusammengestellt, die die Beeinflussungen durch das mögliche Gasspektrum abbilden können.

Die druck- und temperaturabhängigen Stoffwerte Dichte, Wärmeleitfähigkeit und isobare Wärmekapazität sowie dynamische Viskosität wurden mit der Software GasCalc berechnet. Die von Dichte, Wärmeleitfähigkeit und isobare Wärmekapazität resultierende Temperaturleitfähigkeit wurde ebenfalls berechnet und für einen Vergleich der Messwerte als Funktion der Temperatur aufbereitet.

Somit können Messabweichungen den Stoffwerten zugeordnet werden bzw. an diesen geprüft werden. Die Mischung von Gasen erfolgt an den Grenzen des DVGW Arbeitsblattes G 260 „Gasbeschaffenheit“ [5] und der DIN 51624 (Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas) [6]. Die Anteile beeinflussen die Stoffwerte an der oberen und unteren Grenze der verbrennungstechnischen Kenndaten. Es werden die Bandbreiten der maßgeblichen Spezies für die Auswahl an Brenngasen ermittelt. Dies gilt für Erdgase, Biogase, LNG, LPG und wasserstoffreiche Gase.

5.1.1 Notwendigkeit der Gasanalyse

Die Gasversorgung in Deutschland wird durch Erdgase aus verschiedenen Herkunftsländern (Dänemark, Großbritannien, Russland, Niederlande, Norwegen) und eigenen Quellen sichergestellt. Neue Großpipelineprojekte und LNG-Terminals (z. B. Niederlande) erlauben den Zugriff auf weitere Quellen. Für die Zukunft ist ferner europaweit die Nutzung von Schiefergasvorräten im Gespräch. Daher kommen schon heute und in Zukunft verstärkt regional Gase unterschiedlicher Beschaffenheit zur Verteilung. In Deutschland sind die Anforderungen an die Gasbeschaffenheit für L- und H-Gase im DVGW-Regelwerk G 260:2013 [5] festgelegt. Die Grenzen für den Wobbe-Index-Bereich für L-Gase sind 11,0 – 13,0 kWh/m³ sowie für H-Gase 13,6 – 15,7 kWh/m³. Abbildung 39 zeigt die Regelwerks Grenzen nach DVGW G 260 sowie die Lage innerhalb dieser Grenzen einiger häufig in Deutschland verteilten Gase.

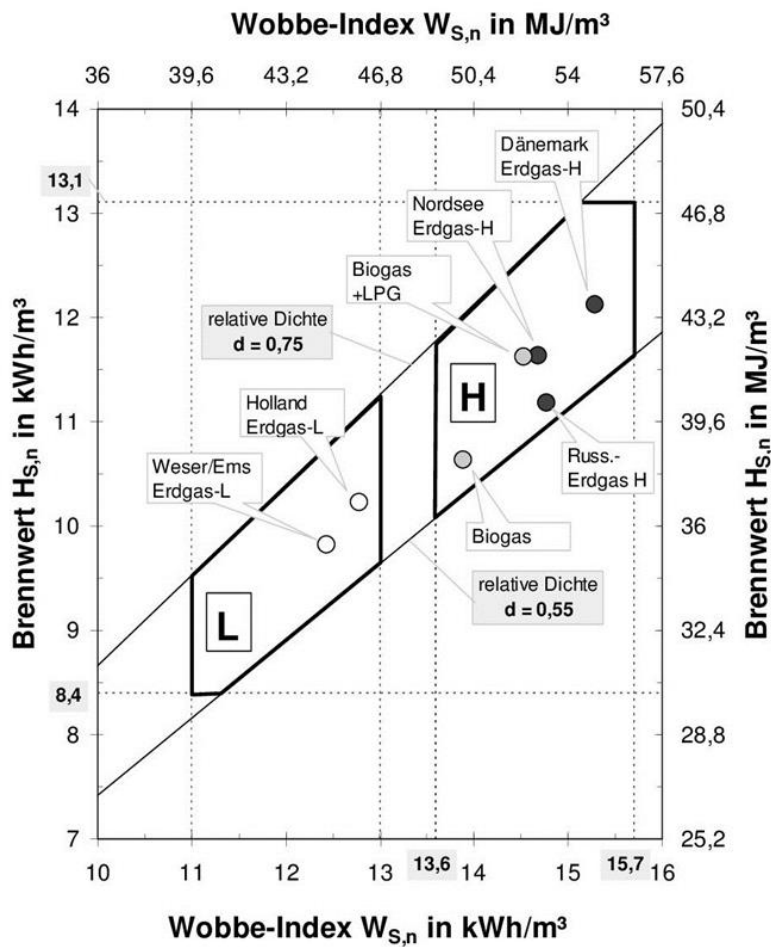


Abbildung 39: Bandbreiten für L- und H-Gase nach dem DVGW Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“ [5]

Die zukünftig zu erwartende weitere Diversifizierung des Gasbezugs durch

- dezentrale Einspeisung von Biogas,
- dezentrale Zuleitung von Wasserstoffanteilen aus der Elektrolyse von Wind- und Solarstrom,
- Gase aus unterschiedlichen Herkunftsländern,
- die Erschließung auch kleinerer inländischer Vorkommen,
- Zugabe von LPG (Liquefied Petroleum Gas, Flüssiggas) konditioniertem Biogas,
- Einspeisung SNG (Synthetic Natural Gas) und
- evtl. LNG (Liquefied Natural Gas) – Importen

wird zu einer Verteilung von Brenngasen mit unterschiedlichen Beschaffenheiten führen und tun dies z. T. bereits heute, die nur schwer vorauszusagen ist. Einige dieser Gase, insbesondere aufbereitete Biogase, sind zur Netzkonformität mit LPG oder Luft zu konditionieren. Bei Engpässen im Erdgasnetz besteht die Möglichkeit, den Bedarf durch Flüssiggas-Luft-Zumischung zu decken. Die zugemischten Flüssiggase können je nach Bezug und Anforderung in ihren Zusammensetzungen im Rahmen der Vorgaben durch z. B. die DIN 51622 (Propan, Butan und deren Gemische) [9] leicht variieren. Die Liberalisierung des Erdgasmarktes führt dazu, dass es zukünftig zu sehr unterschiedlichen Gasbeschaffenheiten kommt. Eine Analyse von 25 Flüssiggasen nach DIN liegt dem GWI vor. In Abbildung 40 ist der Schwankungsbereich von LNG aus unterschiedlichen Herkunftsländern dargestellt.

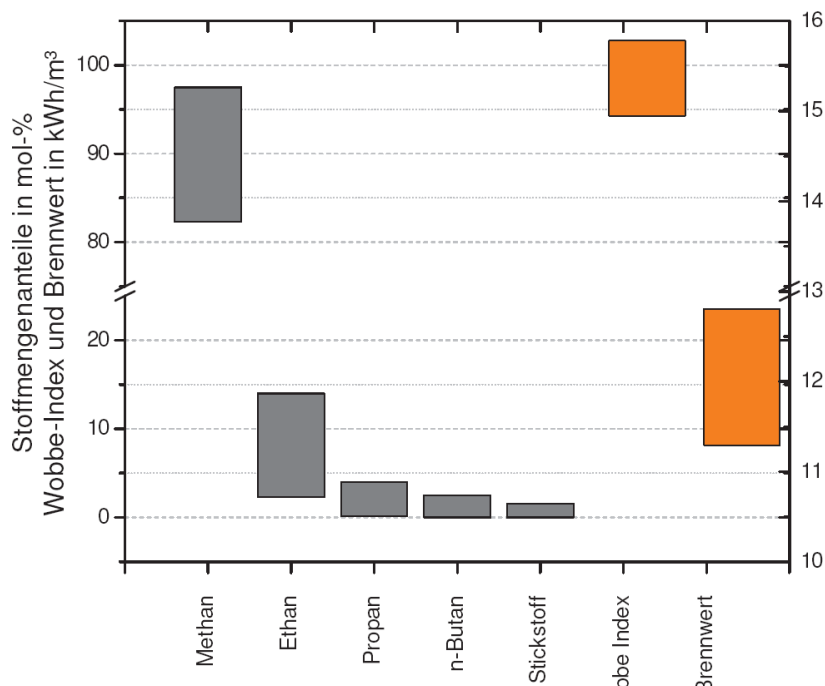


Abbildung 40: Schwankungsbereich LNG (Probenquerschnitt) (Quelle: GWI)

Gemäß dem DVGW Arbeitsblatt G 262 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“ [7] ist für H-Gas ein CO₂-Gehalt von bis zu 5 % und für L-Gas-Netze von bis zu 10 % möglich.

Die DIN 51624, „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren“ legt für den Einsatz als Kraftstoff einen Wasserstoffgehalt von maximal 2 % fest [6].

Das Spektrum der in Deutschland zurzeit verteilten H-Gase stammt aus nachfolgend aufgeführten Probenahmen, die durch Open Grid Europe Kompetenzzentrum Gasqualität aufgenommen und analysiert wurden:

- Nordsee/Dornum, Europipe, Werne (Wardenburg)
- Verbund eon/gegen Russland, Werne (Paffrath)
- Dong-Gas, Dänemark
- RWE Süd, Stolberg
- Russland, Waidhaus
- Phillips Emden, Krummhörn (Rysum, Seedeich)
- Mischgas H RWE Richtung Nordsee (Hünxe)

Weiterhin können sich Gase aus den Niederlanden, Algerien, Libyen und LNG-Gase sowie Biogase im Verteilnetz befinden. Eine Übersicht zur Zusammensetzung dieser H-Gase zeigt die nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle 2: Gasbeschaffenheiten und Kennwerte verschiedener H-Gase in Deutschland sowie LNG-Gase und Biogase [Open Grid Europe]

		Nordsee	Verbund Gas	Dänemark	RWE Süd	Russland	Philips Emden	Hünxe	Niederlande	Algerien	Libyen	LNG 1	LNG 2
Komponente	Phys. Einheit												
Helium	Mol.-%	0,0086	0,0107	0,0029	0,0247	0,0146	0,0053	0,0127					
Kohlenstoffdioxid	Mol.-%	2,3169	2,1015	0,5532	1,9531	0,2189	1,4606	1,8376	1,3000	0,9000	1,4000	0,0000	0,0000
Stickstoff	Mol.-%	0,7716	1,4763	0,3004	2,9966	0,8742	0,654	1,2851	2,4000	2,2000	3,4000	0,7000	0,6000
Sauerstoff+Argon	Mol.-%	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01					
Wasserstoff	Mol.-%	0,0016	0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015					
Methan	Mol.-%	88,4647	88,7957	90,7025	87,6752	96,5250	87,6365	88,6236	90,5000	88,2000	85,5000	90,4000	81,6000
Ethan	Mol.-%	7,7651	6,671	5,2546	5,5779	1,6155	7,0909	6,8523	4,5000	7,0000	6,7000	7,7000	13,4000
Propan	Mol.-%	0,5976	0,7559	1,9742	1,2519	0,5308	2,4039	1,1184	0,9000	1,3000	2,0000	1,0000	3,7000
n-Butan	Mol.-%	0,0367	0,076	0,5294	0,2085	0,0896	0,3577	0,1273	0,4000	0,4000	1,0000	0,2000	0,7000
i-Butan	Mol.-%	0,0299	0,0659	0,3478	0,1572	0,0819	0,2387	0,0941					
n-Pentan	Mol.-%	0,0023	0,0113	0,0951	0,0371	0,0131	0,0469	0,0127					
i-Pentan	Mol.-%	0,0031	0,0145	0,1497	0,0417	0,0177	0,0552	0,0174					
neo-Pentan	Mol.-%	< 0,0001	0,0006	0,0022	0,0026	0,0016	0,0019	0,0006					
Hexane	Mol.-%	0,0012	0,0104	0,0632	0,0329	0,0093	0,0312	0,0102					
Heptane	Mol.-%	0,0005	0,0051	0,0204	0,0147	0,005	0,0124	0,0059					
Oktane	Mol.-%	< 0,0001	0,0008	0,0013	0,0024	0,0009	0,0013	0,0009					
Nonane	Mol.-%	< 0,0001	0,0002	0,0002	0,0007	0,0004	0,0005	0,0002					
C10 und höhere KW	Mol.-%	< 0,0002	< 0,0001	0,0002	< 0,0002	0,0002	0,0003	< 0,0001					
Benzol	Mol.-%	0,0001	0,0019	0,002	0,0201	0,0006	0,0016	0,0007					
Toluol	Mol.-%	< 0,0001	0,0005	0,0005	0,0023	0,0005	0,0007	0,0003					
Xylole	Mol.-%	< 0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	< 0,0001					
Brenntechnische Daten für: T(Verbrennung)=25 °C / T(Volumen)=0 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976/DIN 51857)													
Molare Masse	M [kg/kmol]	18,071	18,043	18,097	18,331	16,686	18,544	18,108	17,746	18,073	18,763	17,572	19,327
Realgasfaktor	Z _r [-]	0,99706	0,99711	0,99688	0,99710	0,99744	0,99680	0,99705	0,99724	0,99707	0,99692	0,99708	0,99636
Normdichte	ρ _n [kg/m³]	0,80863	0,80730	0,80992	0,82023	0,74636	0,82998	0,81029	0,79392	0,80869	0,83970	0,78625	0,86542
Relative Dichte	d [-]	0,62543	0,62440	0,62642	0,63440	0,57727	0,64194	0,62671	0,61405	0,62548	0,64946	0,60812	0,66935
Brennwert (molar)	H _{sm} [kJ/mol]	924,536	917,577	971,407	912,124	903,514	967,471	929,328	907,733	935,143	939,212	953,249	1038,138
Brennwert (Masse)	H _s [MJ/kg]	51,160	50,856	53,678	49,758	54,147	52,172	51,320	51,152	51,743	50,056	54,250	53,714
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [MJ/m³]	41,370	41,056	43,475	40,813	40,413	43,302	41,584	40,611	41,844	42,032	42,653	46,486
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [kWh/m³]	11,492	11,404	12,076	11,337	11,226	12,028	11,551	11,281	11,623	11,676	11,848	12,913
Heizwert (molar)	H _{sm} [kJ/mol]	835,187	828,830	878,286	824,157	814,957	874,988	839,669	819,659	845,088	849,377	861,301	940,556
Heizwert (Masse)	H _i [MJ/kg]	46,216	45,937	48,532	44,959	48,840	47,185	46,369	46,189	46,760	45,268	49,017	48,665
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [MJ/m³]	37,372	37,085	39,307	36,877	36,452	39,163	37,572	36,670	37,814	38,012	38,539	42,116
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [kWh/m³]	10,381	10,301	10,919	10,244	10,126	10,878	10,437	10,186	10,504	10,559	10,705	11,699
Wobbeindex	W _w [MJ/m³]	52,311	51,957	54,929	51,240	53,191	54,045	52,529	51,825	52,909	52,156	54,697	56,819
Wobbeindex	W _w [kWh/m³]	14,531	14,433	15,258	14,234	14,775	15,013	14,591	14,396	14,697	14,488	15,194	15,783

Für eine Vielzahl von industriell betriebenen Systemen ist es aus Funktions- und Effektivitätsgründen notwendig, dass die Beschaffenheit des Brenngases nahezu konstant ist bzw. deren Varianzen vor der Anwendung ausregelbar sind. Dies zeigt den großen Bedarf nach einer entsprechenden kostengünstigen online - Analytik. Die breite Anwendung von entsprechenden Gasbeschaffenheitsregelanlagen scheidet aber bisher am Fehlen kostengünstiger und schneller Sensorsysteme. Mit einem solchen Modul könnten Gerätehersteller als auch die Betreiber von Thermoprozessanlagen den Betrieb und die verbrennungstechnische Effizienz ihrer Anlagen sicherstellen. Zudem würde ein eichfähiges System den Vorteil der Gasabrechnung nach dem Brennwert ermöglichen und auch Marktpotential im Hinblick auf „Smart-Grids“- Anwendungen sowie Brennwertrekonstruktionssysteme erschließen.

5.1.2 Test-Gase der experimentellen Sensoruntersuchungen am GWI

Für die experimentellen Untersuchungen wurden aus diesem Gasspektrum 3 H-Gase, 2 LNG-Gase, ein aufbereitetes und ein konditioniertes Biogas, ein Methan-Wasserstoff-Gemisch sowie als Referenzgas reines Methan ausgewählt. Die Gase wurden als Flaschenabfüllung inklusive einer C6 oder C10 Analytik der Gaszusammensetzung eingesetzt. Aus den Zusammensetzungen wurden die brenntechnischen Daten der Test-Gase mit Hilfe des Programms GasCalc nach ISO 6976/DIN 51857 [8] berechnet, die in Tabelle 3 aufgelistet sind:

Tabelle 3: Zusammensetzungen und brenntechnische Daten der Test-Gase

		Methan	Erdgas H Nordsee	Erdgas H RWE Süd	Verbund H (GWI)	Libyen	LNG 2	Biogas aufbereitet	Biogas konditioniert	CH4+H2
Komponente	Phys. Einheit									
Helium	Mol.-%		0,0078							
Kohlenstoffdioxid	Mol.-%		1,8200	1,4677	1,6942	1,4000		4,0200	3,7900	
Stickstoff	Mol.-%		0,7412	3,4727	0,7760	3,4000	0,6000			
Sauerstoff+Argon	Mol.-%		< 0.0100							
Wasserstoff	Mol.-%		<0.0015							2,0000
Methan	Mol.-%	100,0000	89,8194	88,9704	90,8751	85,5000	81,6000	95,9800	89,9780	98,0000
Ethan	Mol.-%		5,9727	4,7460	5,3333	6,7000	13,4000			
Propan	Mol.-%		1,1987	0,9083	0,9673	2,0000	3,7000		5,9900	
n-Butan	Mol.-%		0,1784	0,1612	0,1328	1,0000	0,7000		0,2420	
i-Butan	Mol.-%		0,1551	0,1512	0,1318					
n-Pentan	Mol.-%		0,0294	0,0398	0,0261					
i-Pentan	Mol.-%		0,0397	0,0430	0,0337					
neo-Pentan	Mol.-%		0,0016							
Hexane	Mol.-%		0,0235	0,0397	0,0297					
Heptane	Mol.-%		0,0096							
Oktane	Mol.-%		0,0011							
Nonane	Mol.-%		0,0001							
C10 und höhere KW	Mol.-%		< 0.0001							
Benzol	Mol.-%		0,0011							
Toluol	Mol.-%		0,0005							
Xylole	Mol.-%		0,0001							
Brenntechnische Daten für: T(Verbrennung)=25 °C / T(Volumen)=0 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976/DIN 51857)										
Molare Masse	M [kg/kmol]	16,043	18,021	17,995	17,795	18,763	19,327	17,167	18,885	15,762
Realgasfaktor	Z _n [-]	0,99760	0,99704	0,99723	0,99712	0,99692	0,99636	0,99747	0,99682	0,99770
Normdichte	r _n [kg/m³]	0,71748	0,80638	0,80509	0,79621	0,83970	0,86542	0,76786	0,84525	0,70486
Relative Dichte	d [-]	0,55493	0,62369	0,62269	0,61582	0,64946	0,66935	0,59389	0,65375	0,54517
Brennwert (molar)	H _{sm} [kJ/mol]	890,630	933,433	900,189	925,023	939,212	1038,138	854,827	941,263	878,534
Brennwert (Masse)	H _s [MJ/kg]	55,515	51,798	50,023	51,982	50,056	53,714	49,794	49,841	55,736
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [MJ/m³]	39,831	41,768	40,273	41,389	42,032	46,486	38,235	42,128	39,286
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [kWh/m³]	11,064	11,602	11,187	11,497	11,676	12,913	10,621	11,702	10,913
Heizwert (molar)	H _{im} [kJ/mol]	802,600	843,333	812,974	835,448	849,377	940,556	770,335	850,976	791,384
Heizwert (Masse)	H _i [MJ/kg]	50,028	46,798	45,177	46,949	45,268	48,665	44,872	45,060	50,207
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [MJ/m³]	35,894	37,737	36,371	37,381	38,012	42,116	34,456	38,087	35,389
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [kWh/m³]	9,971	10,482	10,103	10,384	10,559	11,699	9,571	10,580	9,830
Wobbeindex	W _s [MJ/m³]	53,469	52,889	51,036	52,742	52,156	56,819	49,614	52,104	53,207
Wobbeindex	W _s [kWh/m³]	14,853	14,691	14,177	14,651	14,488	15,783	13,782	14,473	14,780

Die graphische Darstellung (Abbildung 41) des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes verdeutlicht die unterschiedlichen Brennwerte der untersuchten Gase.

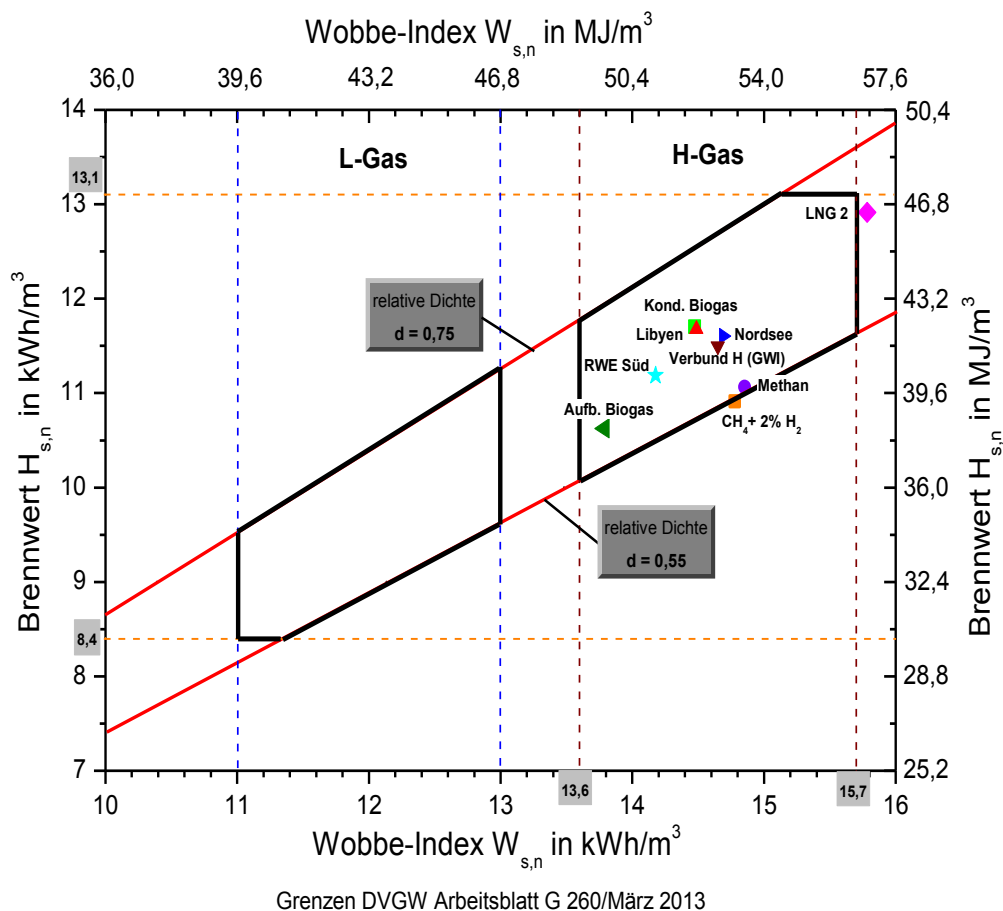


Abbildung 41: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für die untersuchten Gase (Quelle: GWI)

Wichtig für die Beurteilung der Messergebnisse des Sensorprototyps sind die Stoffwerte der Test-Gase. Es wurden die Temperaturleitfähigkeit, Dichte, Viskosität, isobare Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit sowie die Prandtl-Zahl mit dem Programm GasCalc berechnet, einem Programm zur Simulation chemischer Prozesse. Für einen Vergleich der Messwerte wurden die Stoffwerte als Funktion der Temperatur und des Druckes aufbereitet. Somit können Messabweichungen den Stoffwerten zugeordnet werden. Beispielsweise wird in Abbildung 42 die Temperaturleitfähigkeit als Funktion der Temperatur und in Abbildung 43 als Funktion des Druckes dargestellt. Abbildung 44 zeigt die Dichte der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur und in Abbildung 45 ist die Abhängigkeit der Dichte als Funktion des Druckes aufgeführt. Die nur temperaturabhängigen Stoffwerte der Wärmeleitfähigkeit, der isobaren Wärmekapazität sowie der dynamischen Viskosität der Test-Gase sind in Abbildung 46, Abbildung 47 und Abbildung 48 dargestellt.

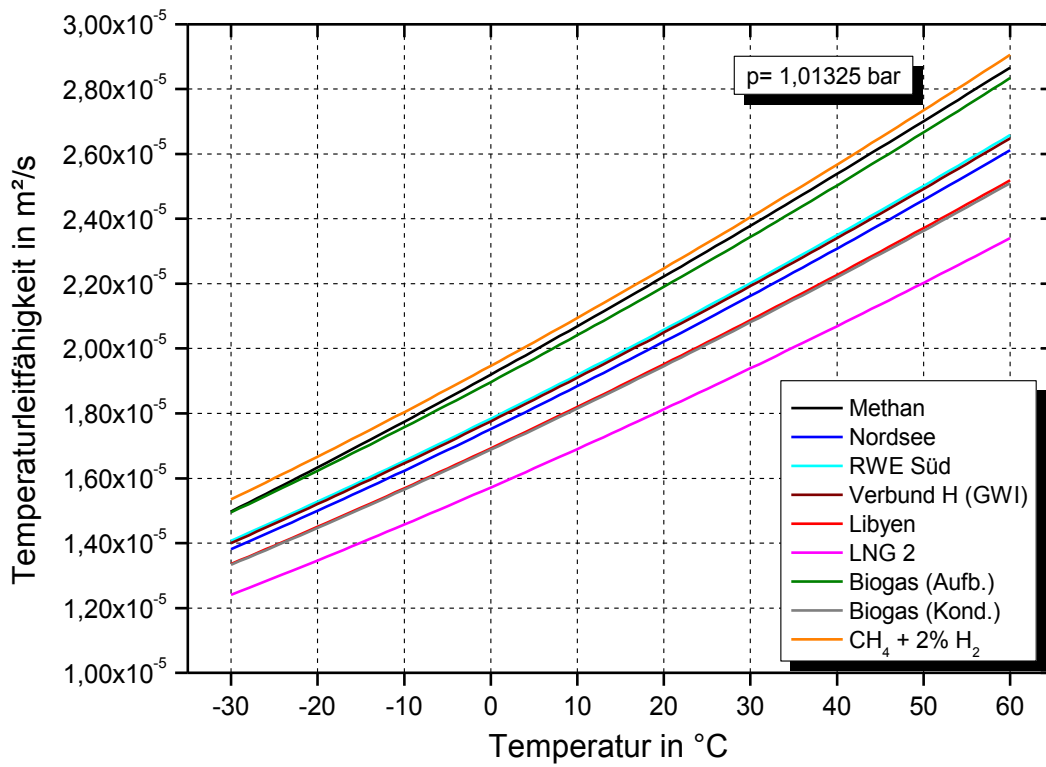


Abbildung 42: Temperaturleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; $p = 1013 \text{ mbar}$ (Quelle: GWI)

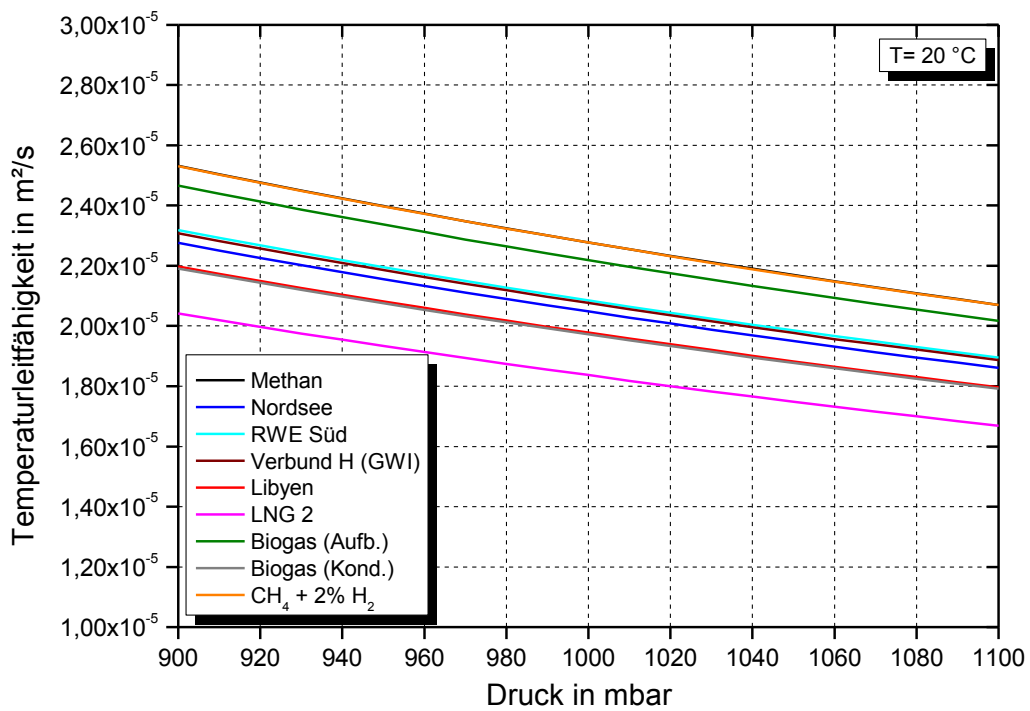


Abbildung 43: Temperaturleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit des Druckes; $T = 20 \text{ °C}$ (Quelle: GWI)

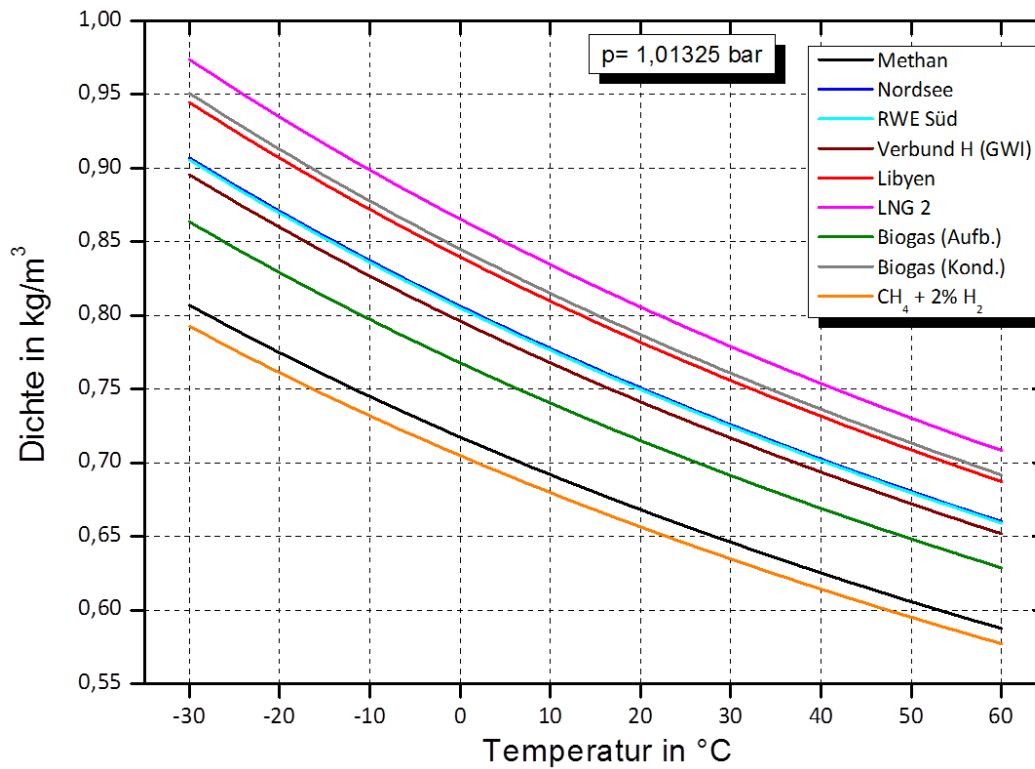


Abbildung 44: Dichte der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; $p = 1013 \text{ mbar}$ (Quelle: GWI)

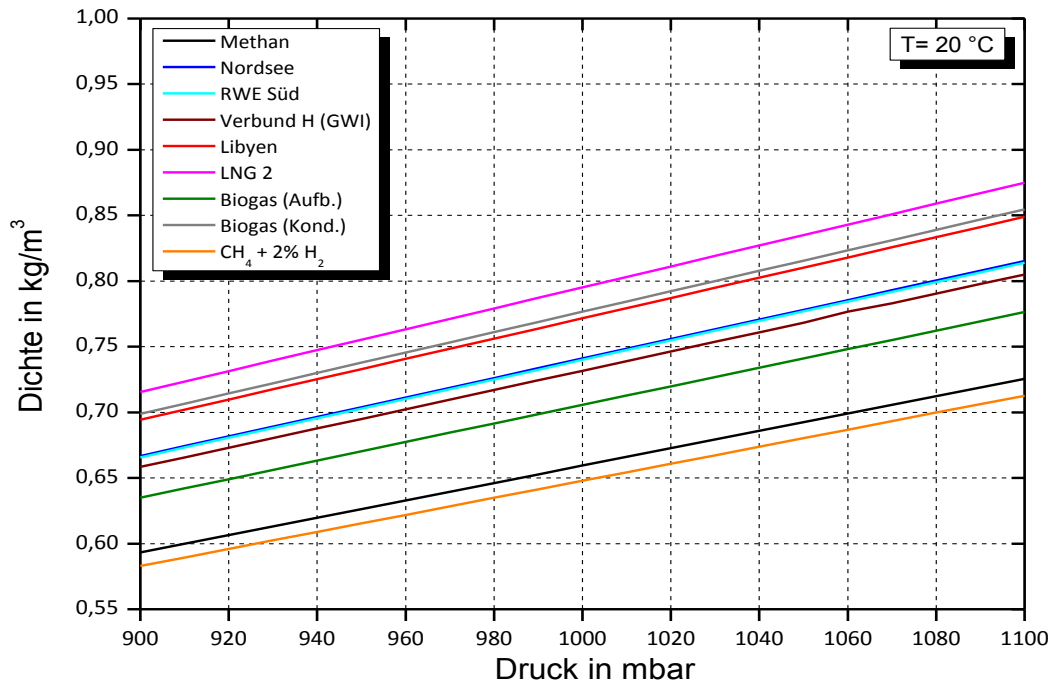


Abbildung 45: Dichte der Test-Gase in Abhängigkeit des Druckes; $T = 20 \text{ °C}$ (Quelle: GWI)

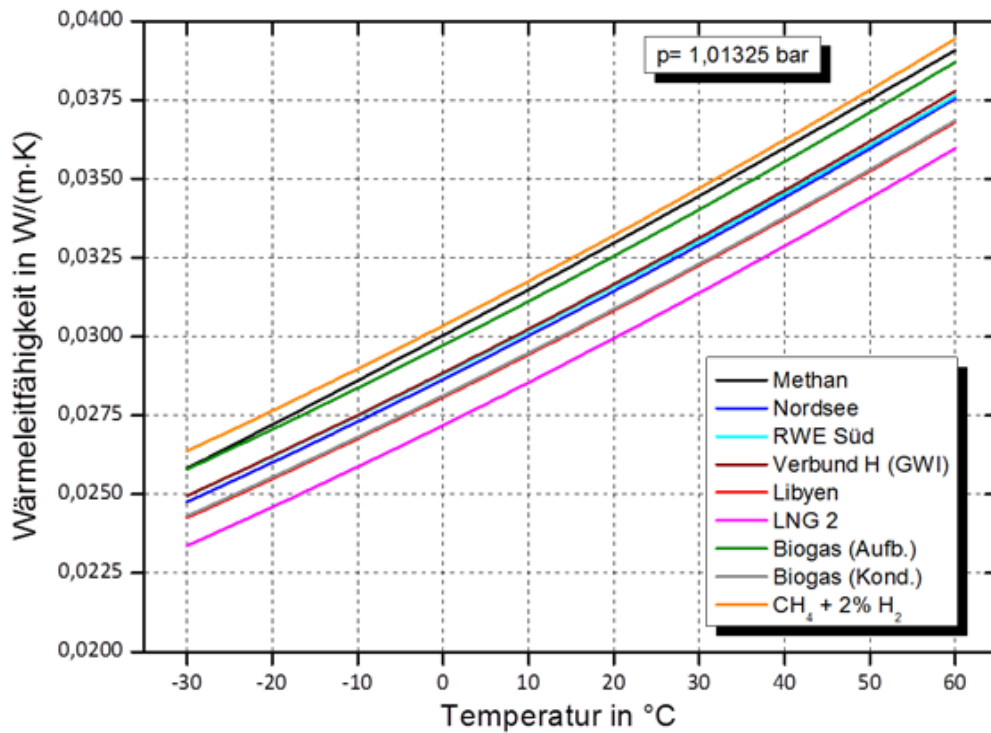


Abbildung 46: Wärmeleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; $p = 1013 \text{ mbar}$ (Quelle: GWI)

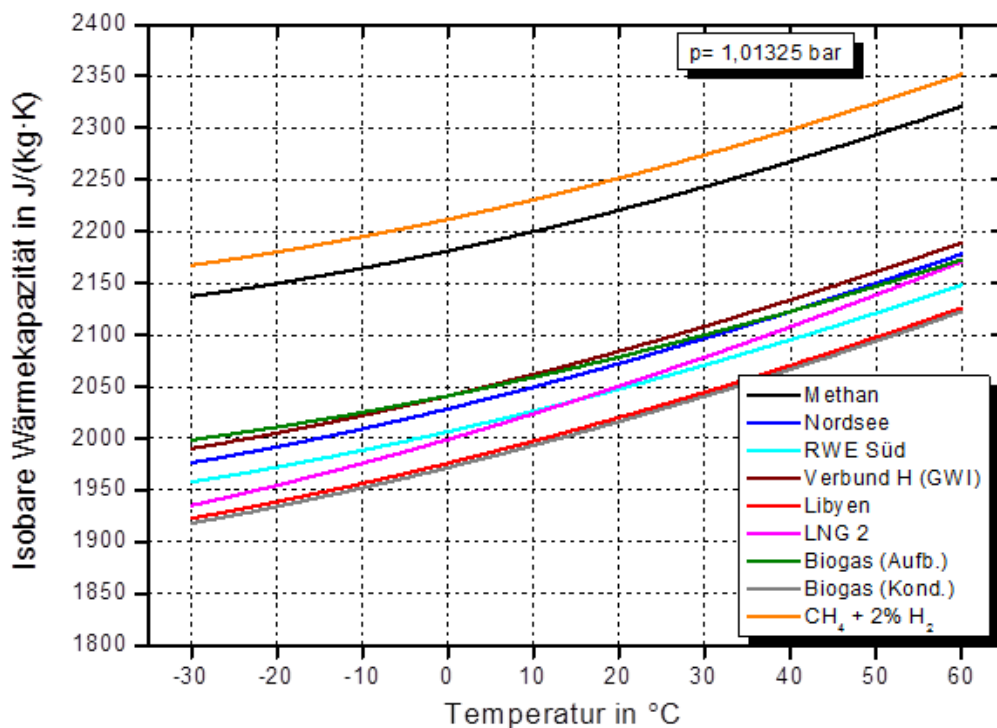


Abbildung 47: Isobare Wärmekapazität der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; $p = 1013 \text{ mbar}$ (Quelle: GWI)

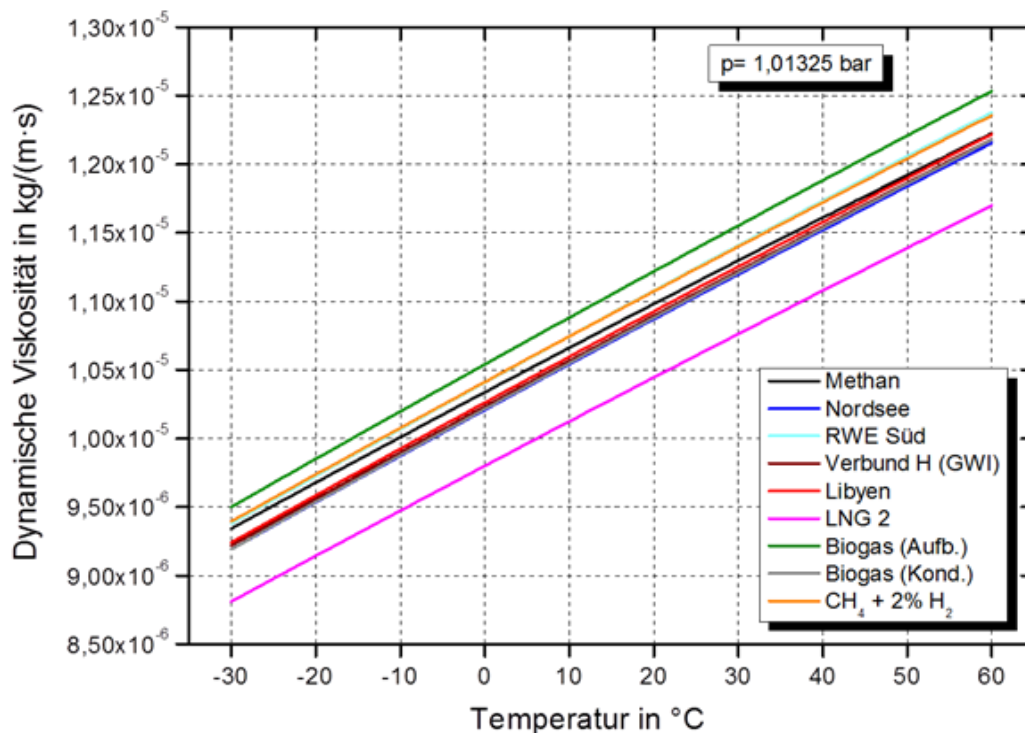


Abbildung 48: Dynamische Viskosität der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; $p = 1013 \text{ mbar}$ (Quelle: GWI)

5.2 Praktische Vorbereitung der experimentellen Untersuchungen

Abweichend vom Forschungsantrag befand sich der Sensor nicht in einem frühen Entwicklungsstadium. Die HS-VS musste den Sensor zunächst inklusive der Auswerte-Elektronik sowie des Packaging entwickeln, damit das GWI Sensor-Untersuchungen durchführen konnte. Während die HS-VS den Sensorprototyp entwickelte, wurde am GWI der in Abbildung 49 dargestellte Experimentierversuchsstand aufgebaut, an dem die Temperaturen des Testgases sowie der Sensorumgebung, der Gasdruck und die Gasvolumenströme einstellbar sind. Die Beaufschlagung mit den in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Test-Gasen erfolgte über Flaschen mit genauen Kenntnissen der Gaszusammensetzung. Bei Gasgemischen, die an der Gasmischanlage im GWI hergestellt wurden, beispielsweise das Methan-Kohlendioxid-Gemisch, wurden die Komponentenkonzentrationen mit entsprechenden Messgeräten überwacht.

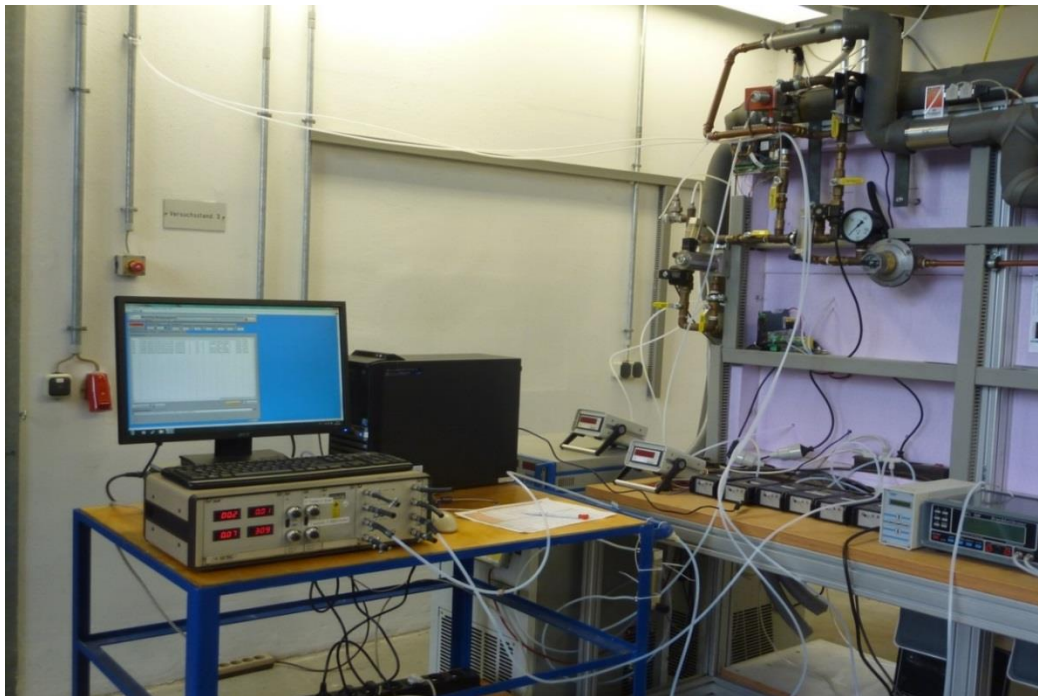


Abbildung 49: Ansicht des Versuchsstands, (Quelle: GWI)

Der Sensorsignale sind zum einen von der Zusammensetzung des Test-Gases abhängig. Zum anderen wurde in den Funktionsprüfungen der HS-VS eine starke Temperatur- und Druckdrift festgestellt. Diese Druck- und Temperaturabhängigkeit machte es erforderlich, eine Klimakammer für den Sensor zu bauen.

In Abbildung 50 ist der Versuchsstand schematisch vereinfacht dargestellt sowie der Sensorprototyp und die Sensoranzeige abgebildet. Der Sensor wurde in die Klimakammer integriert, so dass jeweils konstante Umgebungstemperaturen von 16 bis 28 °C untersucht werden konnten. Weiterhin konnte der Sensor mit unterschiedlich einstellbaren Drücken der Test-Gase beaufschlagt werden. Außer dem Normluftdruck von 1013 mbar wurden Drücke von 1016 bis 1116 mbar in 20 mbar-Schritten untersucht.

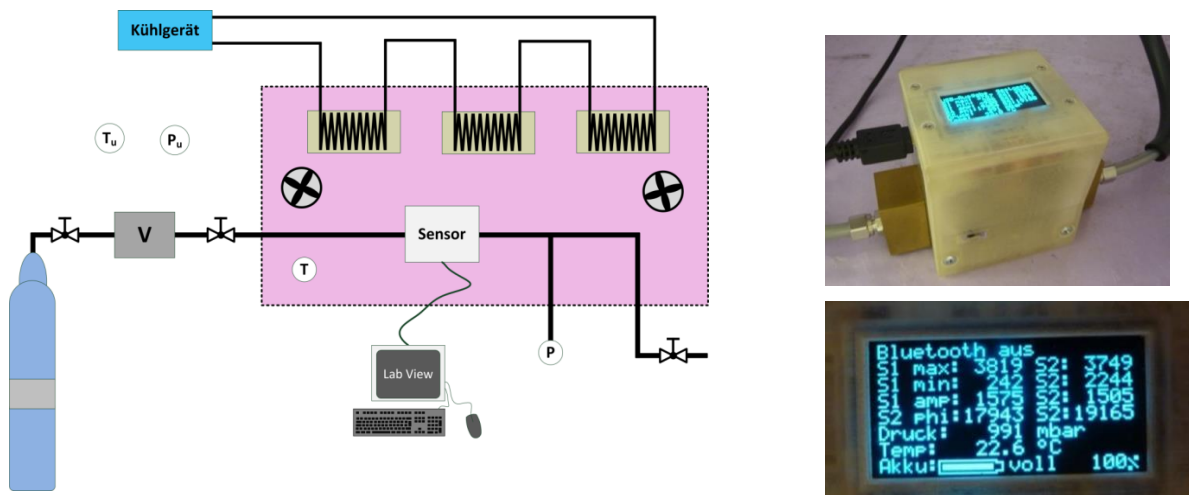


Abbildung 50: Versuchsstandschemata sowie Sensorprototyp und Sensoranzeige (Quelle: GWI)

Die Messdaten wurden mit einem von HS-VS entwickelten Programm mit der Software LabView erfasst. Es werden umfangreiche Daten pro Messung in einer Excel-Tabelle gespeichert. Die für diese Untersuchungen ausgewerteten Daten sind neben dem Druck und der Temperatur im Sensor die Signale der Phasenverschiebung der Detektoren D1 und D2 sowie die gemessenen Spannungen von der einen Spitze der Sinus-Kurve zur anderen Spitze, U_{ss} . Jeder Detektor liefert ein U_{ss} -Signal. Im Programm wird ebenfalls die Summe der Signale D1 plus D2 sowie die Differenz von D2 minus D1 angezeigt. Sowohl diese verschiedenen Phasenverschiebungsangaben des Sensors als auch die Spannungsangaben von Spitze zu Spitze weisen auf die Reaktion des Sensors auf die Stoffeigenschaften des ihn umgebenden Gases hin.

Der Sensor, die Funktion und die Sensorsignale wurden in Kapitel 4 von HS-VS ausführlich beschrieben.

5.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Das GWI hat den Sensor zunächst bei vorhandener Raumtemperatur und Luftdruck mit Methan an mehreren, verschiedenen Tagen sowie mit den in Kapitel 5.1.2 vorgestellten H-Gasen auf seine Funktionstüchtigkeit getestet. Der Sensor zeigte eine Abhängigkeit der Phasenverschiebungen von der Art der Brenngase. Anschließend wurden der Einfluss von CO₂- und N₂-Anteilen im Brenngas auf das Sensorsignal untersucht. Bei diesen Funktionsuntersuchungen zeigte sich eine starke Temperatur- und Druck-Drift der Sensorsignale, so dass, abweichend vom Forschungsantrag, sehr umfangreiche Untersuchungen mit den verschiedenen Test-Gasen bei konstanten Drücken und Temperaturen durchgeführt werden mussten.

5.3.1 Darstellung der Druckabhängigkeit

Sowohl die Sensor-Untersuchungen bei HS-VS als auch die Messungen am Gas- und Wärme-Institut haben eine Beeinflussung der Sensorsignale durch unterschiedliche Drücke nachgewiesen.

Die Sensor-Signale wurden bei der Durchströmung mit Methan an verschiedenen Tagen, an denen sich jeweils deutlich unterschiedliche Luftdrücke aufzeigten, gemessen. Die Phasenverschiebungen D1 sind in Abbildung 51 als Einzelmesswerte dargestellt. Die Umgebungstemperatur des Sensors war immer auf einem ähnlichen Niveau.

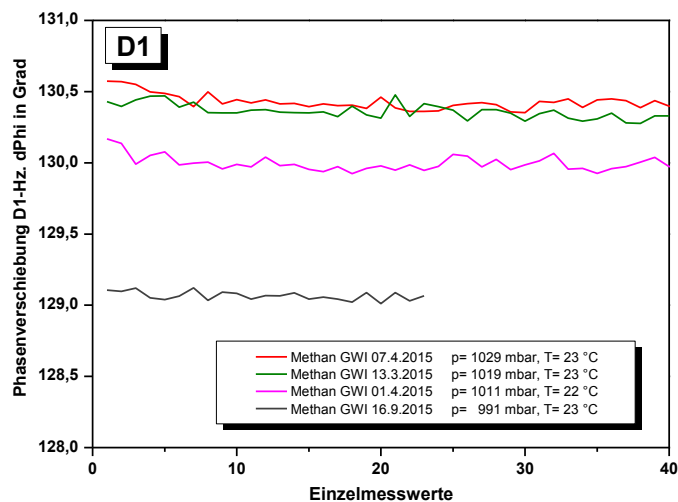


Abbildung 51: Mit Methan aufgenommene Messdaten von Detektor 1 bei verschiedenen Luftdrücken (Quelle: GWI)

Weiterhin ist eine Abhängigkeit der Sensorsignale vom Druck deutlich durch den Anstieg der Signale bei ebenfalls steigendem Druck in dem in Abbildung 52 dargestellten ScreenShot zu erkennen. Bei der Messung von Methan wurden bei Veränderung des Gasdrucks von 1018 über 1056 auf 1100 mbar die D1 und D2-Signale sowie die Summe D1 + D2 und die Differenz D2-D1 aufgenommen.

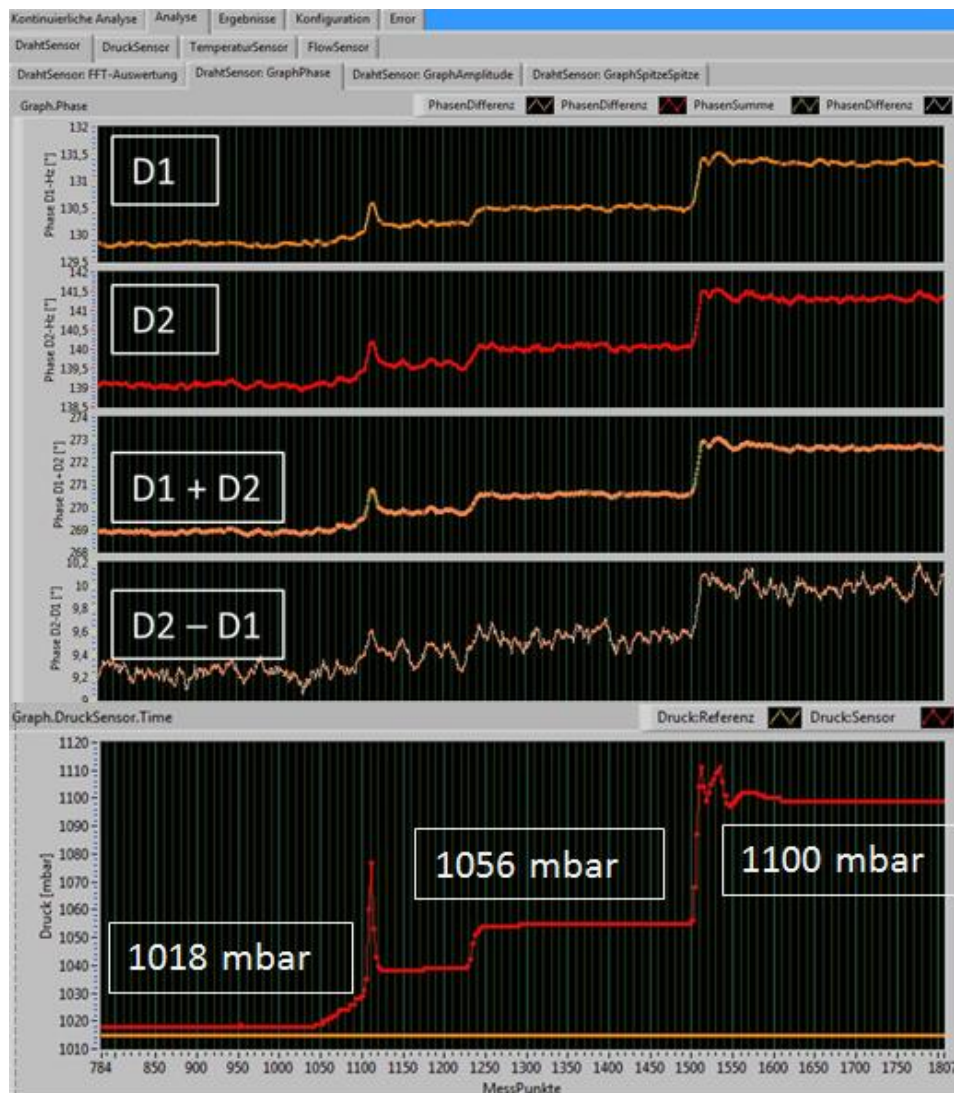


Abbildung 52: ScreenShot der Detektor-Signale bei der Messung von Methan bei verschiedenen Drücken

Detaillierte Darstellungen der Druckabhängigkeit bei den GWI-Testgasen sind in Kapitel 5.3.5 dargestellt und kommentiert.

5.3.2 Ergebnisse der Funktionsprüfung am ZBT mit verschiedenen Gasen

Im Rahmen eines Workshops der drei Forschungsstellen hat das HS-VS dem ZBT und dem GWI einen Muster-Sensor mit dazugehörigem LabView-Programm zur Verfügung gestellt. Am ZBT wurde der Sensor-Prototyp mit Gasgemischen mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffanteilen getestet. Die Test-Gase wurden aus Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid in unterschiedlichen Gewichtsanteilen gemischt. Die Zusammensetzungen, brenntechnischen Daten und Stoffwerte der Test-Gase sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Phasenverschiebungen des Detektors 1, gemessen bei Methan, Ethan und Propan sowie der in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** aufgeführten Methan-Gemische stellt Abbildung 53 dar.

Tabelle 4: Zusammensetzungen, brenntechnische Daten und Stoffwerte von Methan-Gemischen sowie Methan, Ethan und Propan

Komponente	Phys. Einheit	Methan	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Erdgas H	Gas 6	Gas 7	Gas 8
Kohlenstoffdioxid	Mol.-%			2,0	4,0	2,0	1,940			
Stickstoff	Mol.-%						1,420			
Wasserstoff	Mol.-%									
Methan	Mol.-%	100,0	95,0	93,0	91,0	91,0	87,270	90,0		
Ethan	Mol.-%		5,0	5,0	5,0	5,0	8,260	10,0	100,0	
Propan	Mol.-%					2,0	0,920			100,0
Butan	Mol.-%						0,160			
Pentan	Mol.-%						0,020			
Hexan	Mol.-%						0,010			
Brenntechnische Daten für: 0 °C /25 °C/ p=1,01325 bar	Phys. Einheit									
Molare Masse	M [kg/kmol]	16,043	16,744	17,304	17,863	17,865	18,258	17,446	30,070	44,097
Realgasfaktor	Z _r [-]	0,99760	0,99734	0,99727	0,99721	0,99707	0,99701	0,99707	0,99000	0,97889
Normdichte	r _n [kg/m³]	0,71748	0,74904	0,77411	0,79919	0,79938	0,81701	0,78062	1,35512	2,00981
Relative Dichte	d [-]	0,55493	0,57934	0,59873	0,61813	0,61827	0,63191	0,60376	1,04810	1,55447
Brennwert (molar)	H _{sm} [kJ/mol]	890,630	924,133	906,320	888,508	932,891	932,313	957,636	1560,690	2219,170
Brennwert (Masse)	H _s [MJ/kg]	55,515	55,191	52,377	49,740	52,220	51,064	54,892	51,902	50,325
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [MJ/m³]	39,831	41,340	40,546	39,752	41,743	41,720	42,850	70,333	101,143
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [kWh/m³]	11,064	11,483	11,263	11,042	11,595	11,589	11,903	19,537	28,095
Heizwert (molar)	H _{im} [kJ/mol]	802,600	833,902	817,850	801,798	842,660	842,526	865,204	1428,640	2043,110
Heizwert (Masse)	H _i [MJ/kg]	50,028	49,802	47,264	44,886	47,169	46,146	49,594	47,510	46,332
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [MJ/m³]	35,894	37,303	36,588	35,872	37,706	37,702	38,714	64,382	93,119
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [kWh/m³]	9,971	10,362	10,163	9,965	10,474	10,473	10,754	17,884	25,866
Wobbeindex	W _s [MJ/m³]	53,469	54,313	52,400	50,561	53,088	52,482	55,147	68,700	81,123
Wobbeindex	W _s [kWh/m³]	14,853	15,087	14,556	14,045	14,747	14,578	15,318	19,083	22,534
Gasstoffwerte: Gaszustand T_{gas} =26 °C p_{gas} =1,0 bar	Phys. Einheit									
Normdichte	ρ [kg/m³]	0,646	0,675	0,697	0,720	0,720	0,736	0,703	1,219	1,802
Wärmekapazität	c _p [J/kgK]	2234,0	2191,0	2122,0	2057,0	2098,1	2063,0	2152,0	1761,0	1691,0
Wärmeleitfähigkeit	λ [W/mK]	0,03423	0,03337	0,03297	0,03259	0,03242	0,03202	0,03255	0,02200	0,01773
Dynamische Viskosität	η [Pa·s]	1,111E-05	1,099E-05	1,114E-05	1,128E-05	1,104E-05	1,109E-05	1,088E-05	9,294E-06	8,198E-06
Temperaturleitfähigkeit	a [m²/s]	2,370E-05	2,257E-05	2,228E-05	2,200E-05	2,146E-05	2,109E-05	2,151E-05	1,025E-05	5,817E-06
Prandtl-Zahl	Pr [-]	0,7253	0,7218	0,7169	0,7120	0,7145	0,7147	0,7191	0,7439	0,7819

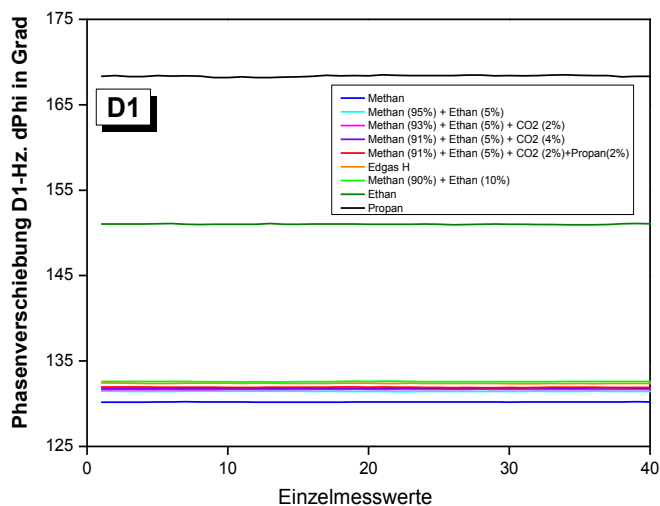


Abbildung 53: Phasenverschiebung D1 von Methan-Gemischen sowie Methan, Ethan und Propan (Quelle: GWI)

Die bei Propan und Ethan gemessenen Signale sind deutlich höher als die von Methan und den Methan-Gemischen, die in einem Bereich von 130 bis 133 Grad als Kurvenschar auftreten. Das Sensorsignal ist von der Konzentration der Kohlenstoff-Atome im Gas abhängig, in Propan ist die Kohlenstoffkonzentration am

höchsten. Die Signale der verschiedenen Methan-Gemische unterscheiden sich ebenfalls, wie die mit entsprechenden Maßstäben dargestellten Diagramme in Abbildung 54 verdeutlichen. Die D1-Signale (im Diagramm links oben) von Methan mit der geringsten C-Atom-Konzentration sind am niedrigsten, aber auch die Signale der Gasgemische lassen sich voneinander gut unterscheiden. Somit konnte eine Funktionsfähigkeit des Sensors bereits beim ersten mit brennbaren Gasen durchgeführten Test nachgewiesen werden.

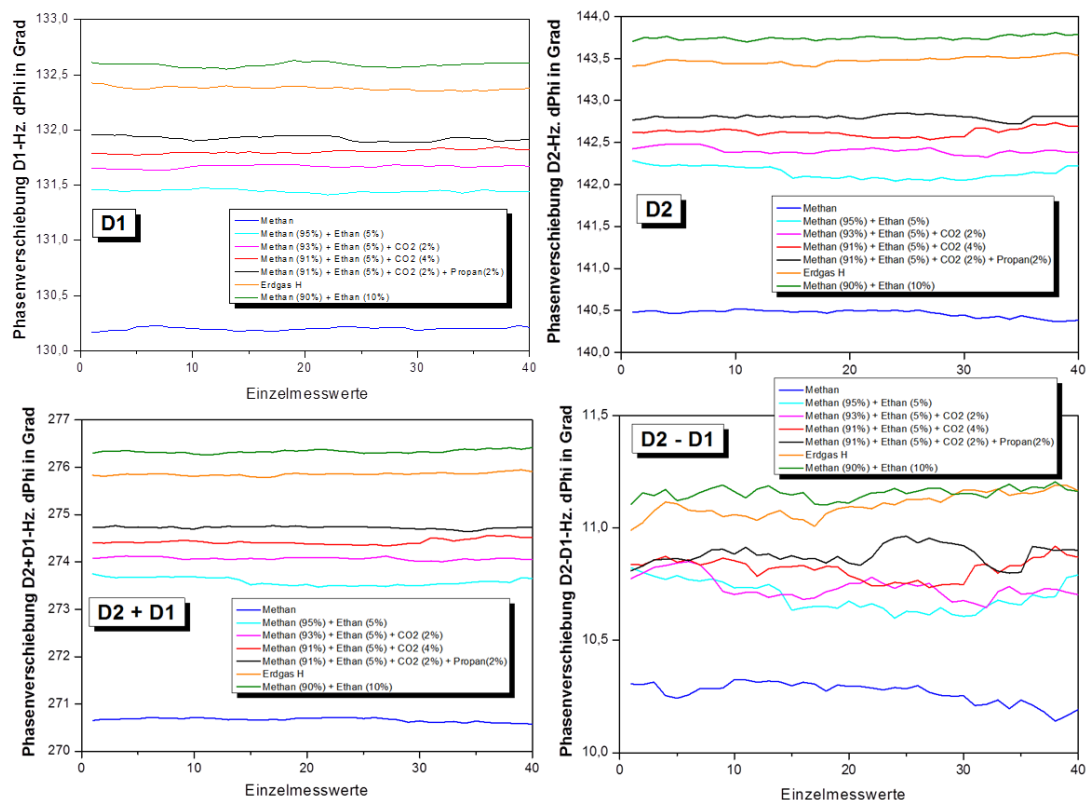


Abbildung 54: Mit Methan-Gemischen am ZBT gemessene Daten von Detektor 1, Detektor 2, der Summe aus D1+D2 und der Differenz D2-D1 (Quelle: GWI)

5.3.3 Ergebnisse der Funktionsprüfung mit verschiedenen Gasen

Im Anschluss an die am ZBT durchgeführten Messungen galt es, den Sensor auf seine Funktionalität hin mit weiteren brennbaren Gasen zu prüfen. Um diese Frage zu beantworten, hat das GWI den Sensor zunächst mit den Test-Gasen bei tagesmomentanem Luftdruck und Raumtemperatur untersucht. Ebenfalls wurden die inerten Gase Kohlendioxid und Stickstoff als reine Gase untersucht. Als Ergebnisse wird nachfolgend jeweils die Phasenverschiebung des Detektors D1 dargestellt. In Abbildung 55 sind die D1-Phasenverschiebungen der Untersuchungen von sechs unterschiedlichen H-Gasen sowie von Methan, Stickstoff und Kohlendioxid dargestellt. Der Wert der Phasenverschiebung D1 von Kohlendioxid liegt erheblich höher als die D1-Werte der anderen Test-Gase, die bei der angegebenen Skala nahe beieinanderliegen.

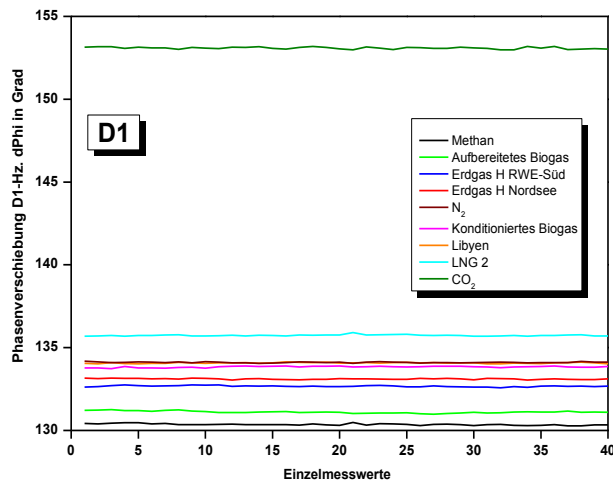


Abbildung 55: Messdaten von Detektor 1 mit GWI-Test-Gasen sowie N₂ und CO₂ (Quelle: GWI)

Um diese Unterschiede besser erkennen zu können, wurden in Abbildung 56 die Skalen der Phasenverschiebungen von Detektor 1, Detektor 2 sowie von der Summe und der Differenz der beiden Werte detaillierter gewählt. Kohlendioxid ist bei dieser Skala nicht darstellbar und Stickstoff ist fast deckungsgleich mit dem Libyen-Gas, weshalb auf die Darstellung der N₂-Werte verzichtet wurde. Die sieben dargestellten Phasenverschiebungen der einzelnen Gase unterscheiden sich deutlich voneinander. Der hohe Wert des Kohlendioxids weist auf einen Einfluss dieses Stoffes hin, wenn es in einem Brenngas enthalten ist. In dieser Abbildung sind sämtliche Phasenverschiebungen, die der Sensor ausgibt, dargestellt. Die verschiedenen Phasenverschiebungen jedes Brenngases können für die Entwicklung einer Korrelationsfunktion hilfreich sein. Aus Gründen des Umfangs dieses Berichtes wird in den weiteren Abbildungen die Darstellung der D1-Signale fokussiert.

Die Phasenverschiebung und die Temperaturleitfähigkeit jedes Gases sind in Anhängigkeit der Brennwert der Gase aufgetragen, siehe Abbildung 57 Je höher der Brennwert, desto niedriger die Temperaturleitfähigkeit des Gases. Entgegengesetzt verhält sich die Phasenverschiebung des Sensors. D.h. mit steigendem Brennwert steigen auch die D1-Werte des Sensors. Das D1-Signal ist eine Funktion der Kohlenwasserstoff-Anteile im Brenngas, daher steigt es mit zunehmendem Brennwert an. Als Ausnahme fällt das aufbereitete Biogas auf, was aus 96 % Methan und 4 % CO₂ besteht. Das D1-Signal ist höher als das von Methan, obwohl der Brennwert niedriger ist. Der Anteil des inerten Gases CO₂ im Brenngas bewirkt einen Anstieg des D1-Signals und reduziert gleichzeitig den Brennwert. Dieser Effekt muss bei der Bestimmung des Brennwertes berücksichtigt werden.

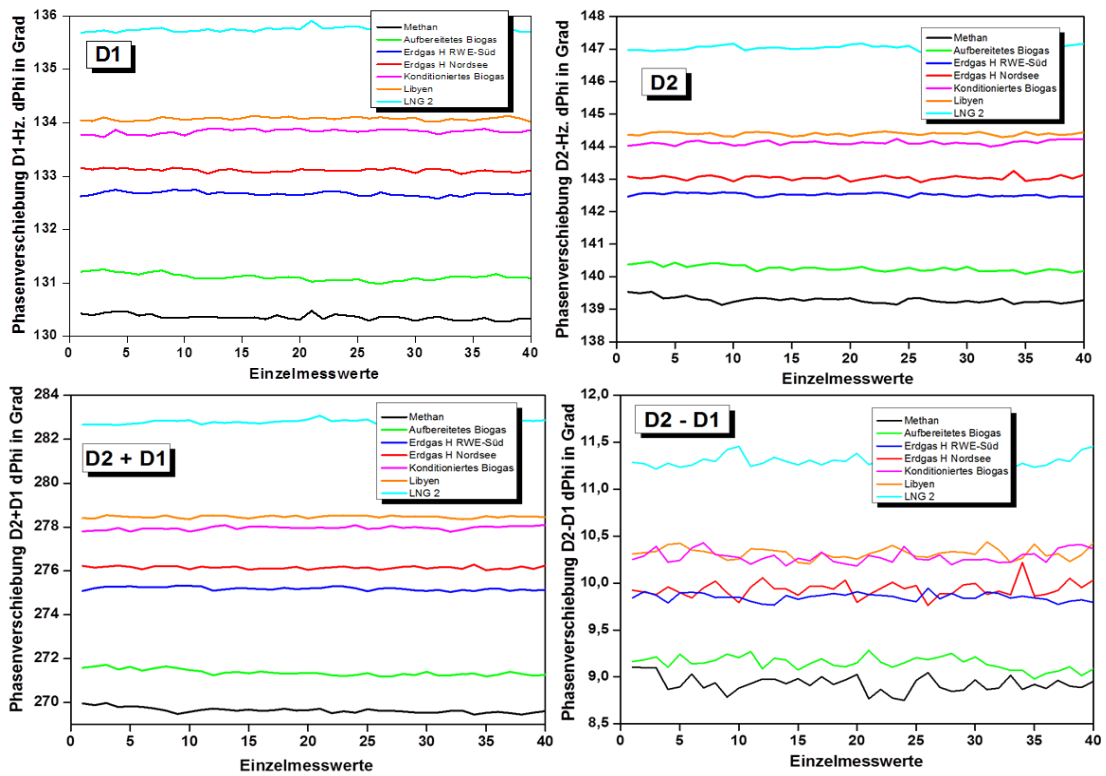


Abbildung 56: Mit GWI-Test-Gasen gemessene Phasenverschiebungen (Quelle: GWI)

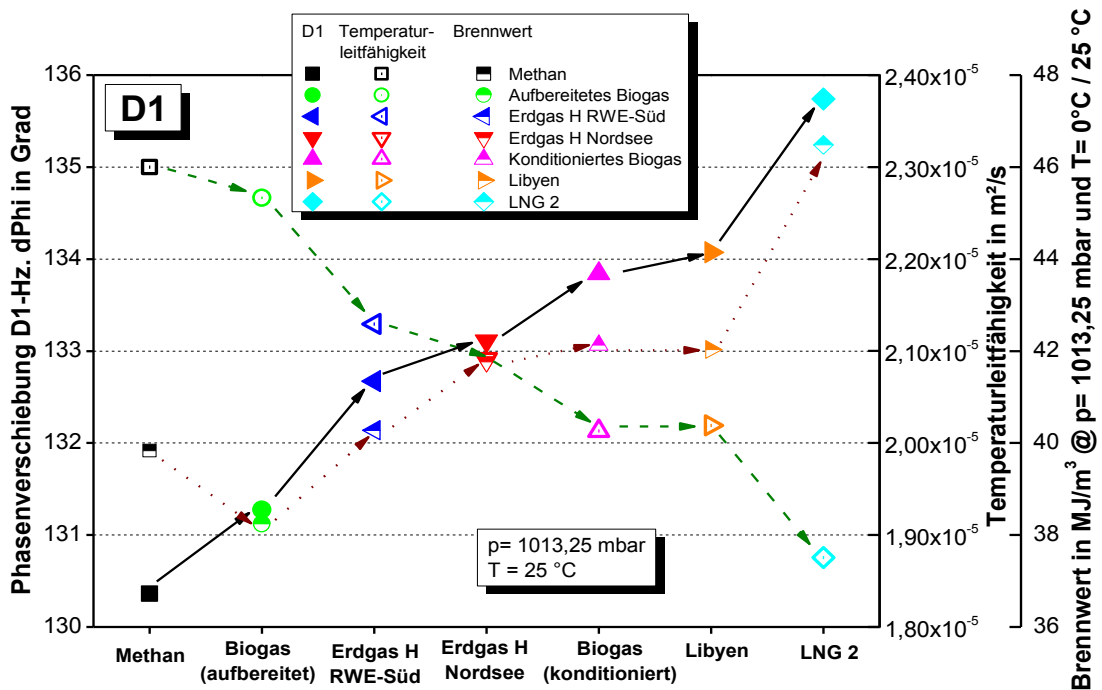


Abbildung 57: Darstellung der Mittelwerte von Detektor 1, der Temperaturleitfähigkeit und Brennwerte der GWI-Test-Gase (Quelle: GWI)

5.3.4 Ergebnisse der Sensormessung mit Methan-CO₂-Gemischen

Der Sensor reagiert auf Kohlendioxid. Das hat das HS-VS bereits in ihren Laboruntersuchungen festgestellt. Die Reaktion des Sensors auf eine geringe Kohlendioxidkonzentration in Verbindung mit einem brennbaren Gas sollte daher am GWI untersucht werden. Der Sensor zeigt Reaktionen, die von der Höhe der Kohlendioxid-Konzentration abhängen. An einem Messtag mit gleichbleibender Temperatur und Luftdruck wurde die CO₂-Zumischung zu Methan von 2 Vol.-% bis 10 Vol.-% in 2- % Schritten gesteigert. Die Gaszusammensetzungen und deren brenntechnischen Daten sind in Tabelle 5: angegeben. Der Brennwert nimmt mit steigendem Kohlendioxidanteil ab, die Differenz zwischen den einzelnen Brenngasen ist jeweils gleichbleibend, ähnlich der Phasenverschiebungen der verschiedenen Brenngase. Die in Abbildung 58 dargestellten Phasenverschiebungen von Detektor D1 nehmen mit steigender CO₂-Konzentration zu, wobei auch der Anstieg bei jedem 2 %-Schritt eine ungefähr gleichbleibende Zunahme aufweist.

Die Untersuchungen am ZBT mit Ethan- und Propan-haltigen Gasen haben gezeigt, dass das Sensorsignal mit zunehmendem Anteil an C-Atomen und zunehmendem Brennwert steigt. Enthält ein Brenngas Kohlendioxid, so wirkt sich dieser nicht brennbare Bestandteil zum einen mindernd auf den Brennwert, zum anderen erhöhend auf das Sensorsignal aus. Dieses gegenläufige Verhalten erschwert die Identifikation des Brennwertes eines Brenngases.

Tabelle 5: Zusammensetzungen und brenntechnische Daten der Methan-Kohlendioxidgemische

		Methan	Gas 1	Gas 2	Gas 3	Gas 4	Gas 5
Komponente	Phys. Einheit						
Helium	Mol.-%						
Kohlenstoffdioxid	Mol.-%		2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Stickstoff	Mol.-%						
Sauerstoff+Argon	Mol.-%						
Wasserstoff	Mol.-%						
Methan	Mol.-%	100,0	98,0	96,0	94,0	92,0	90,0
Ethan	Mol.-%						
Propan	Mol.-%						
Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar							
Molare Masse	M [kg/kmol]	16,043	16,602	17,162	17,721	18,280	18,840
Realgasfaktor	Z _n [-]	0,99760	0,99753	0,99747	0,99740	0,99733	0,99727
Normdichte	r _n [kg/m³]	0,71748	0,74254	0,76761	0,79268	0,81775	0,84283
Relative Dichte	d [-]	0,55493	0,57431	0,59370	0,61309	0,63248	0,65188
Brennwert (molar)	H _{sm} [KJ/mol]	890,630	872,817	855,005	837,192	819,380	801,567
Brennwert (Masse)	H _s [MJ/kg]	55,515	52,572	49,821	47,243	44,823	42,547
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [MJ/m³]	39,831	39,037	38,243	37,448	36,654	35,860
Brennwert (Volumen)	H _{sv} [kWh/m³]	11,064	10,844	10,623	10,402	10,182	9,961
Heizwert (molar)	H _{im} [KJ/mol]	802,600	786,548	770,496	754,444	738,392	722,340
Heizwert (Masse)	H _i [MJ/kg]	50,028	47,376	44,896	42,573	40,393	38,341
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [MJ/m³]	35,894	35,178	34,463	33,747	33,031	32,315
Heizwert (Volumen)	H _{iv} [kWh/m³]	9,971	9,772	9,573	9,374	9,175	8,976
Wobbeindex	W _s [MJ/m³]	53,469	51,511	49,632	47,827	46,089	44,414
Wobbeindex	W _s [kWh/m³]	14,853	14,309	13,787	13,285	12,803	12,337

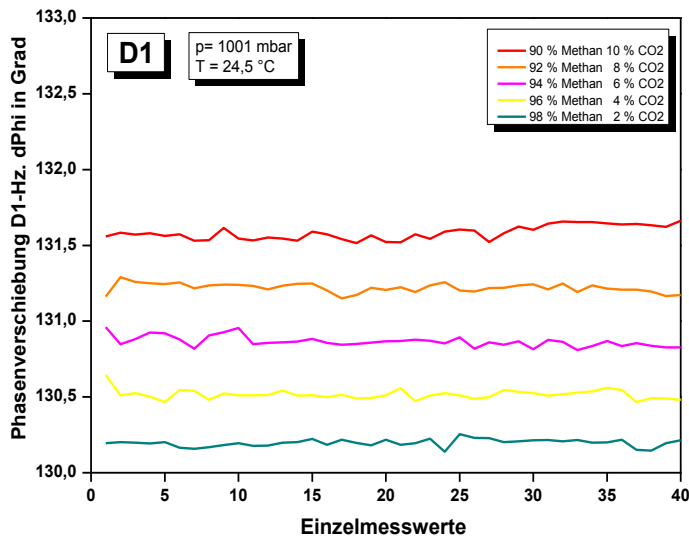


Abbildung 58: Methan-CO₂-Gemische: Messdaten von Detektor 1 (Quelle: GWI)

Mit dem Gasgemisch aus 92 % CH₄ und 8 % CO₂ wurden detaillierte Messungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse in Abbildung 59 zeugen eine deutliche Druckabhängigkeit sowie eine Temperaturabhängigkeit. Je höher der Druck und je höher die Temperatur, desto größer ist die Phasenverschiebung.

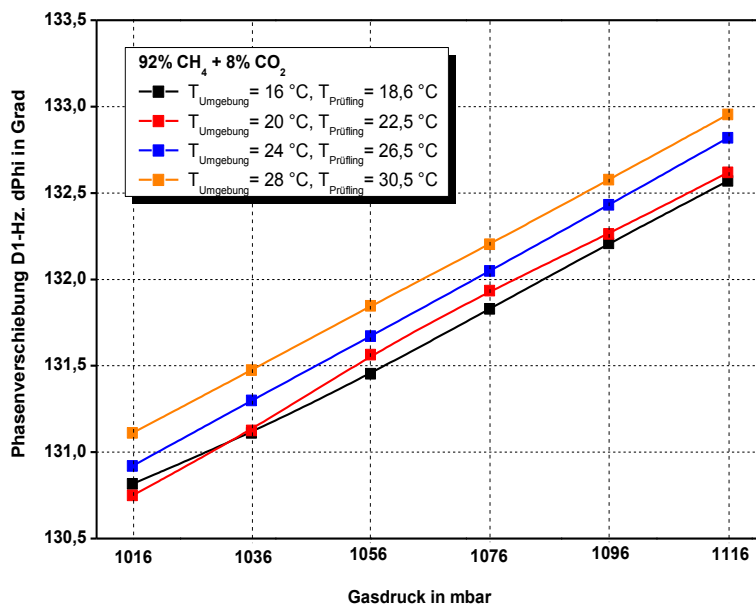


Abbildung 59: Phasenverschiebung D1 eines Gasgemisches aus 92 % Methan und 8 % CO₂, (Quelle: GWI)

5.3.5 Ergebnisse der mit den GWI-Testgasen durchgeführten Sensor-Untersuchungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Aufgrund der starken Druck- und Temperaturdriften der Sensorsignale wurde der Sensor mit 7 H-Gasen unterschiedlicher Zusammensetzungen sowie Methan und einem Gemisch aus 92% Methan + 8% CO₂ bei 6 verschiedenen Drücken (von 1016 bis 1116 mbar in 20 mbar Schritten) und 4 unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (16, 20, 24 und 28 °C) untersucht. Die Lage der Test-Gas-Brennwerte innerhalb der Grenzen des Arbeitsblattes G 260 ist in Abbildung 60 dargestellt. Das Methan-Kohlendioxid-Gemisch hat einen Wobbe-Index von 12,8 kWh/m³ und entspricht einem Erdgas L im oberen Bereich des L-Gas Bereiches des DVGW-Arbeitsblattes G 260. [5]

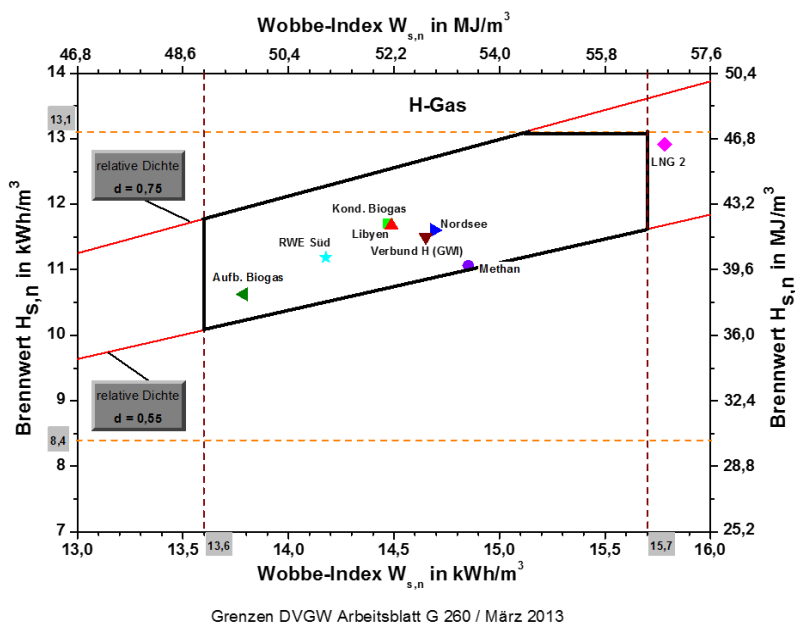


Abbildung 60: Lage der Test-Gas-Brennwerte innerhalb der Grenzen für Erdgase H des Arbeitsblattes G 260

Die Messergebnisse der Phasenverschiebungen D1, D2, der Summe D1 + D2 sowie der Differenz D2 - D1 sind für die zertifizierten Flaschen-Gase in den nachfolgenden Abbildung 61 bis Abbildung 67 zusammengestellt.

Die starke Druckabhängigkeit der Phasenverschiebungen D1 und D2 wird durch den linearen Anstieg der Signale bei der Erhöhung des Gasdrucks von 1016 auf 1116 mbar bei jedem Gas deutlich. Die D1-Signale weisen immer eine Abhängigkeit von der Temperatur des Gases bzw. auch von der Umgebungstemperatur auf, je höher die Temperatur, desto höher ist das D1-Signal bei gleichbleibendem Druck. Die bei jeweils der gleichen Temperatur gemessenen Signale verlaufen weitgehend linear und parallel zueinander. Die D2-Signale sind ebenfalls abhängig von der Temperatur, jedoch verhalten sie sich umgekehrt zu den D1-Signalen, sie nehmen mit steigender Temperatur leicht ab. Die Verläufe der Summen aus den D1 plus D2-Signalen sind ebenfalls druckabhängig, die Temperaturabhängigkeit wird hierbei nicht deutlich, da sich das gegenläufige Verhalten durch die Addition der Signale aufhebt. Die Differenz der Signale D2 minus D1 weist deutlichere Unterschiede und eine eindeutige Verringerung der Signale bei steigenden Temperaturen auf.

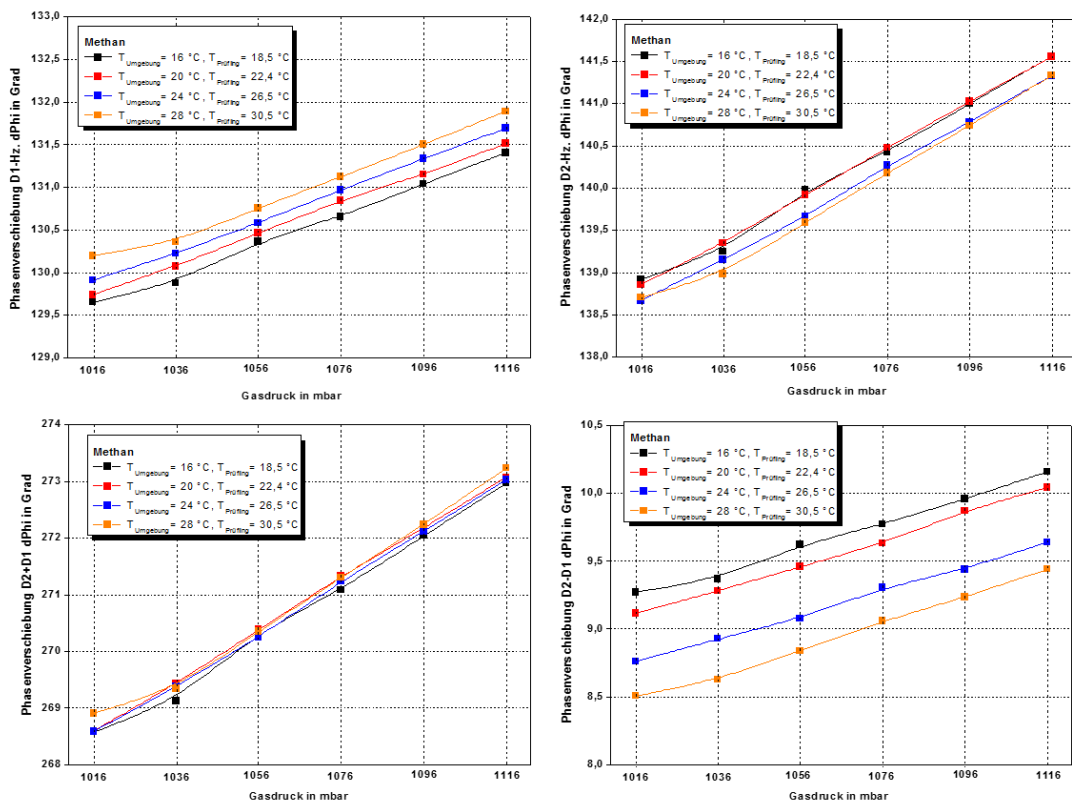


Abbildung 61: Phasenverschiebungen von Methan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

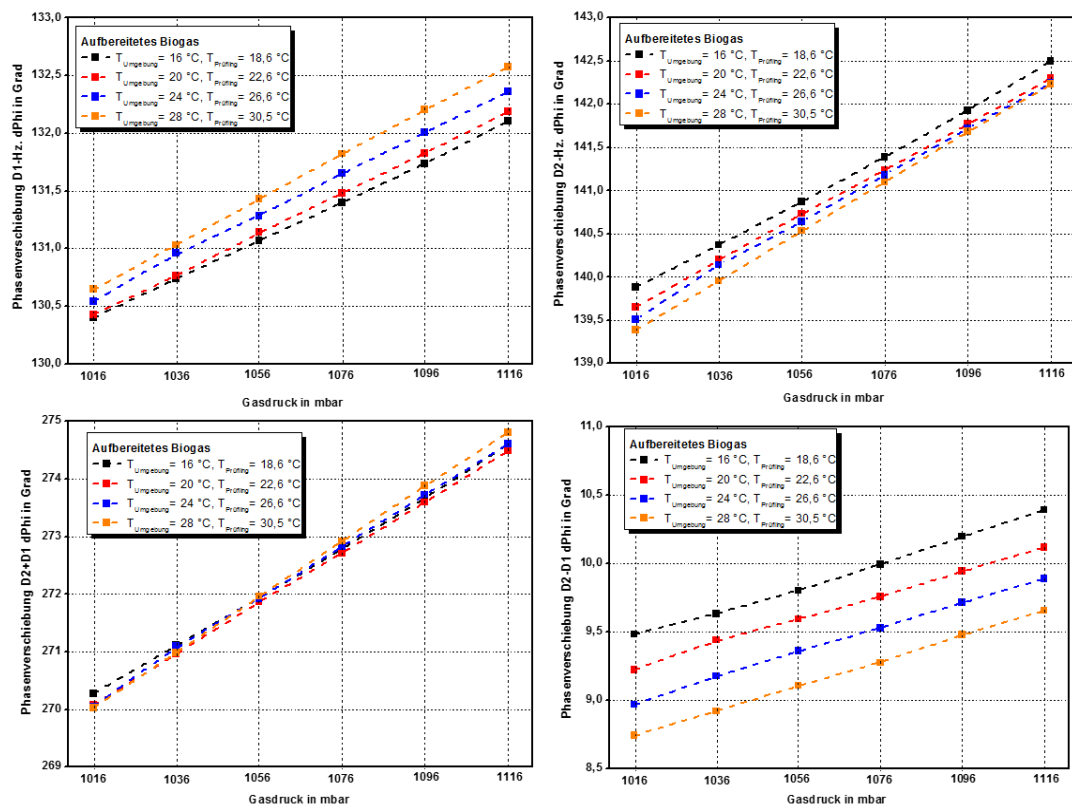


Abbildung 62: Phasenverschiebungen des Aufbereiteten Biogases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

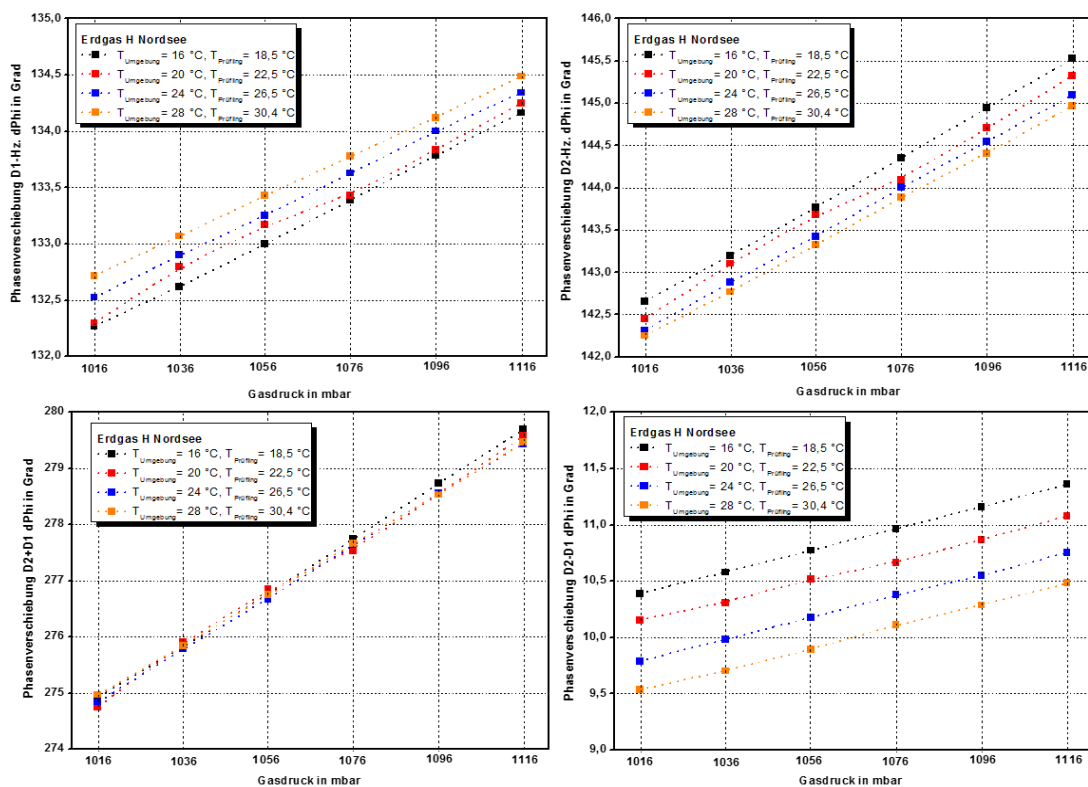


Abbildung 63: Phasenverschiebungen des Erdgas H Nordsee in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

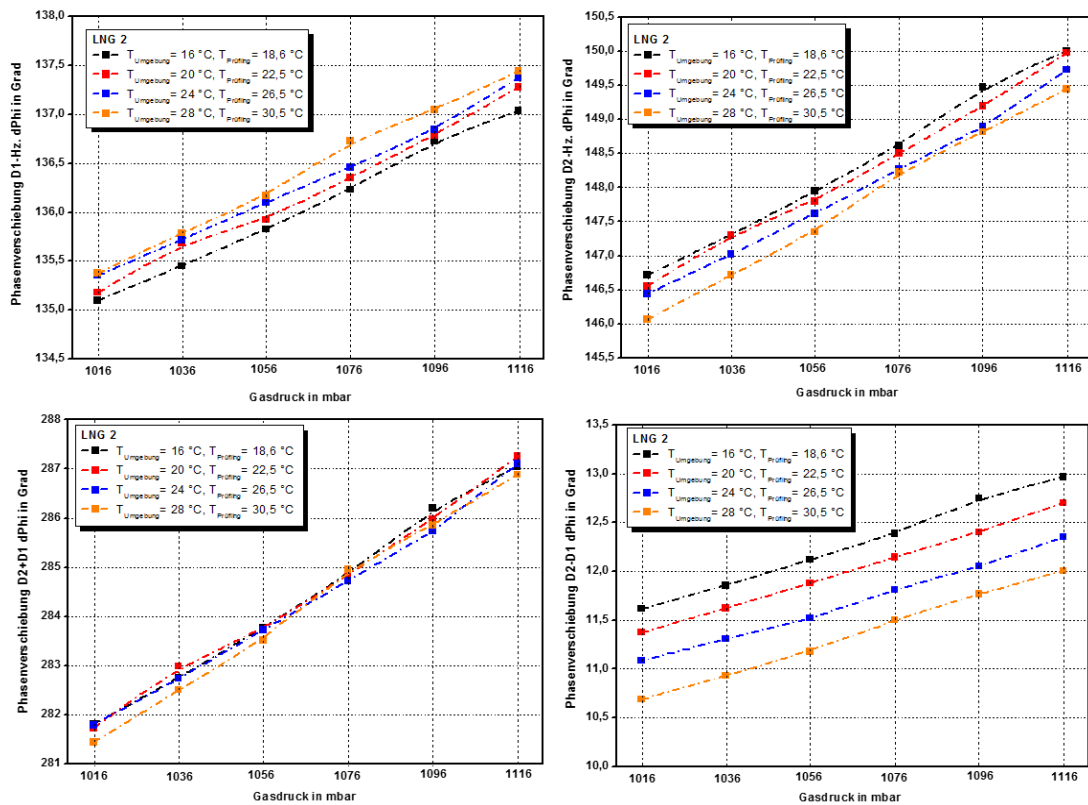


Abbildung 64: Phasenverschiebungen des LNG 2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

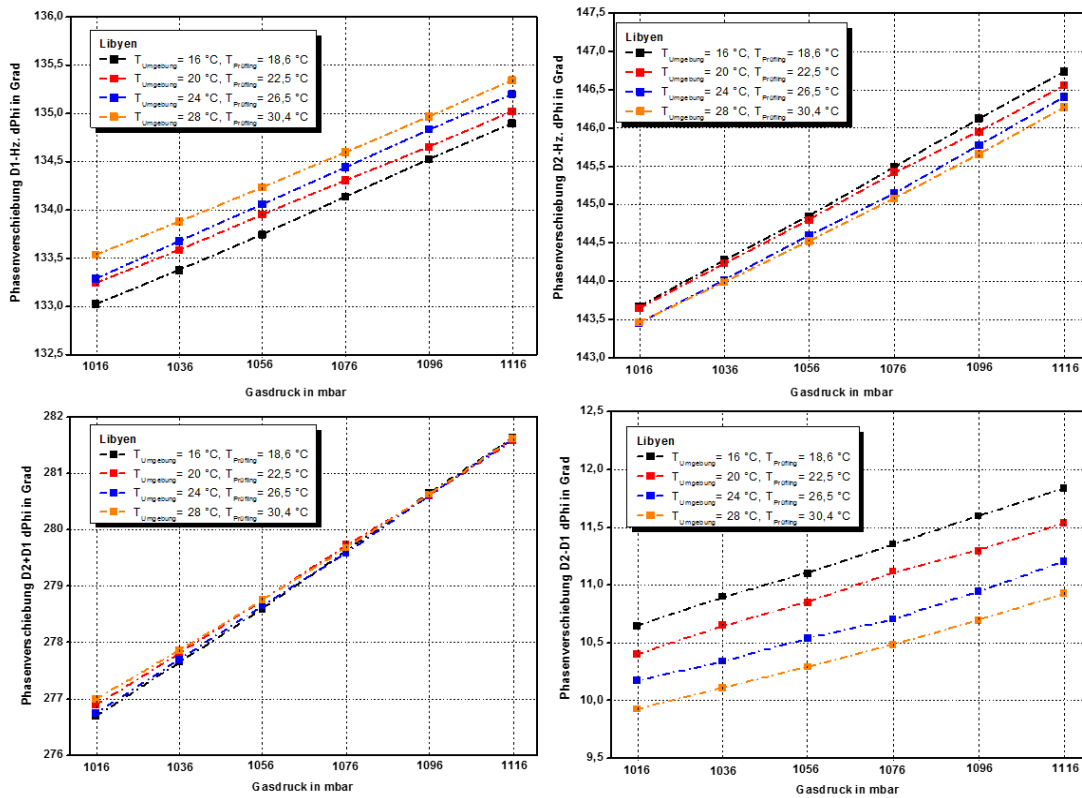


Abbildung 65: Phasenverschiebungen des Libyen Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

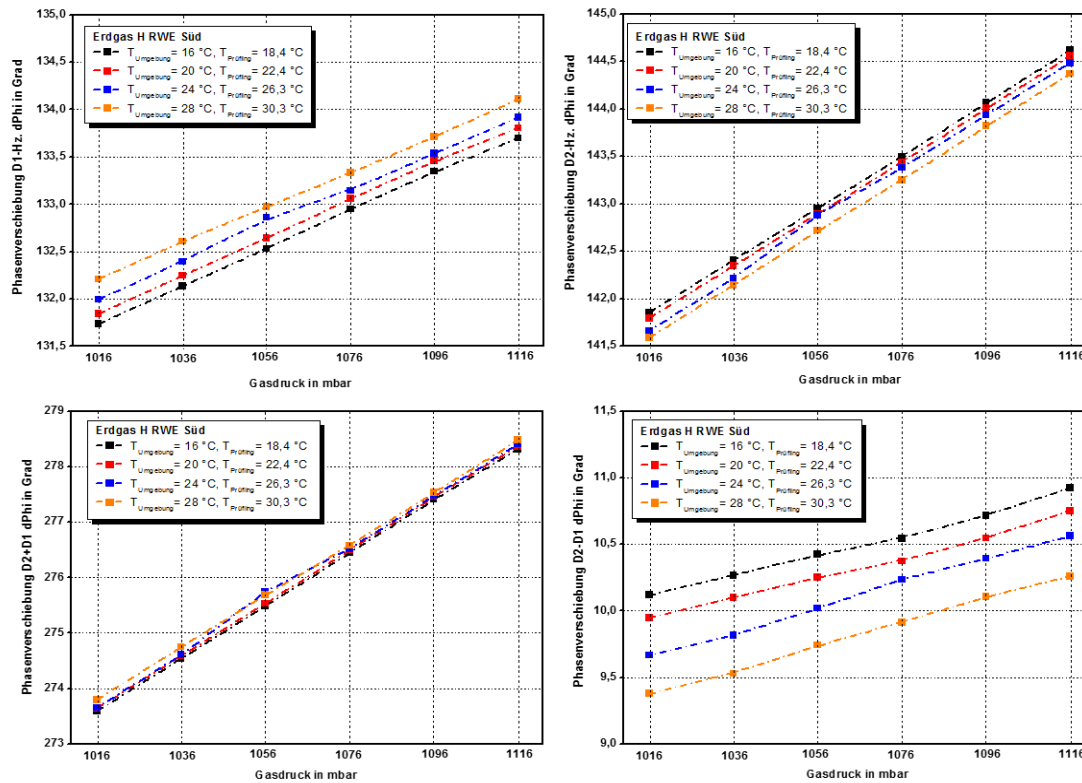


Abbildung 66: Phasenverschiebungen des RWE Süd-Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

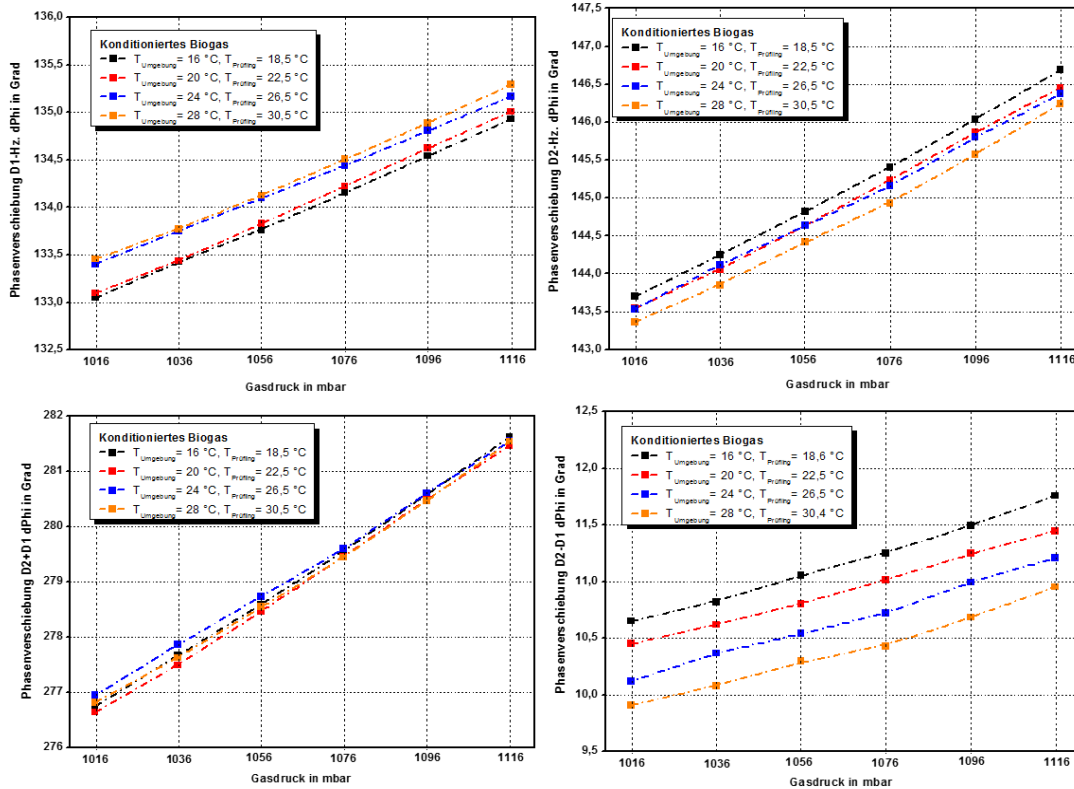


Abbildung 67: Phasenverschiebungen des Konditionierten Biogases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

Die absoluten Werte der D1 und D2-Signale sind von der Zusammensetzung des Gases abhängig. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gasen verdeutlicht Abbildung 68.

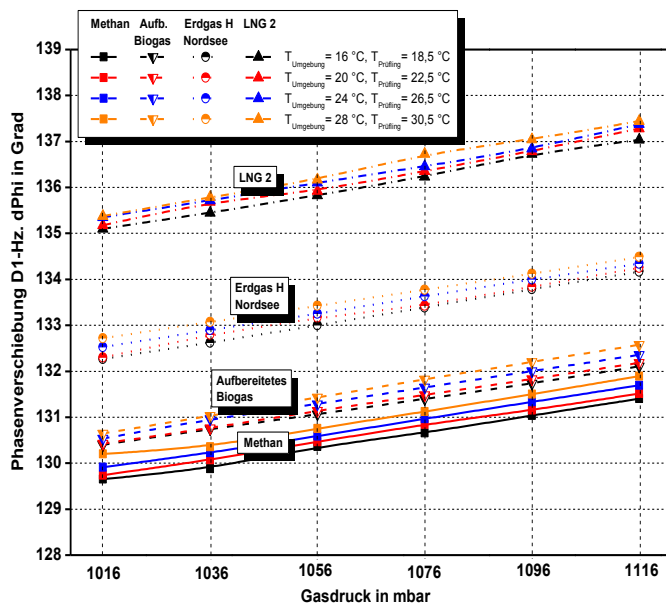


Abbildung 68: Phasenverschiebung D1 von 4 Gasen in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 68 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen D1-Phasenverschiebungen der Gase Methan, aufbereitetes Biogas, LNG2 und Erdgas H Nordsee vergleichend in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Die D1-Sensorsignale eines Gases steigen mit zunehmendem Druck und zunehmender Temperatur an. Auch unterscheidet sich die Signal-Stärke jedes Gases, die vor den Gaseigenschaften abhängig ist. Die in Abbildung 69 dargestellten Verläufe der Phasenverschiebungen D2 dieser vier Gase verhalten sich ähnlich, nur nehmen die Signale eines Gases bei steigender Temperatur ab. Die im linken Teil der Abbildung 70 aufgeführten Summen aus D1 plus D2 unterscheiden sich in der Signalstärke jedes Gases deutlich voneinander, eine Temperaturabhängigkeit wird bei der Signalsumme jedoch nicht deutlich. Die Differenz aus D2 minus D1 eines jeden Gases nicht mit steigender Temperatur ab, diese Unterschiede sind deutlich zu erkennen, jedoch ist nicht jedes Gas voneinander zu unterscheiden, siehe in Abbildung 70 rechts. Die Differenz-Signale von Methan und dem aufbereiteten Biogas überlappen sich teilweise.

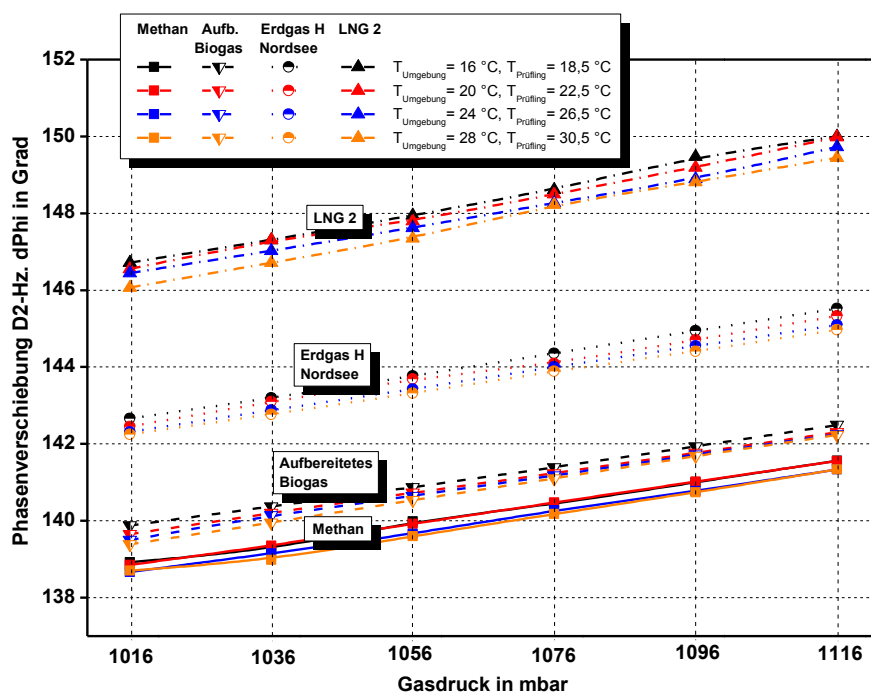


Abbildung 69: Phasenverschiebung D2 von 4 Test-Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

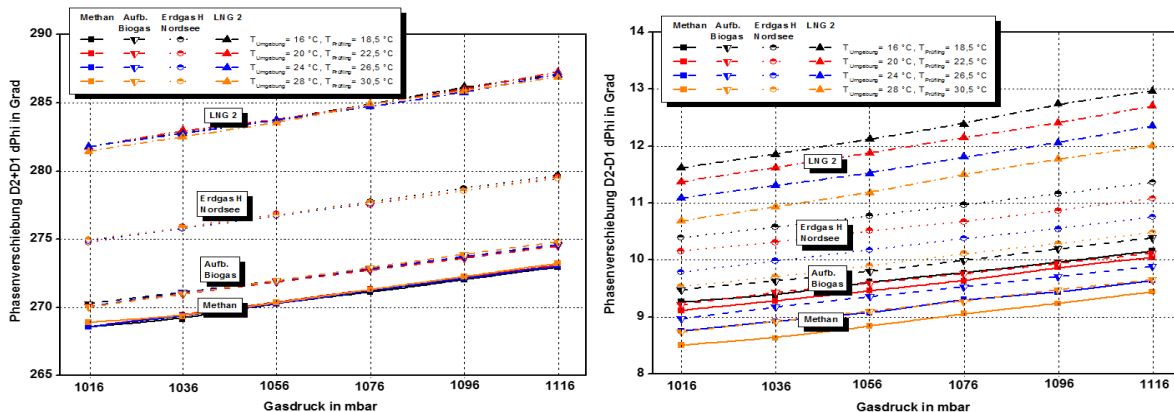


Abbildung 70: Summe und Differenz von D1 und D2 von 4 Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der Signalstärke der Phasenverschiebung D1 nochmals zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 71 links die D1-Signale der zertifizierten Test-Gase, des am Gas- und Wärme-Institut vorliegenden Erdgases H sowie der Mischung aus 92 % Methan und 8 % CO₂ bei 16 °C und rechts bei 28 °C dargestellt.

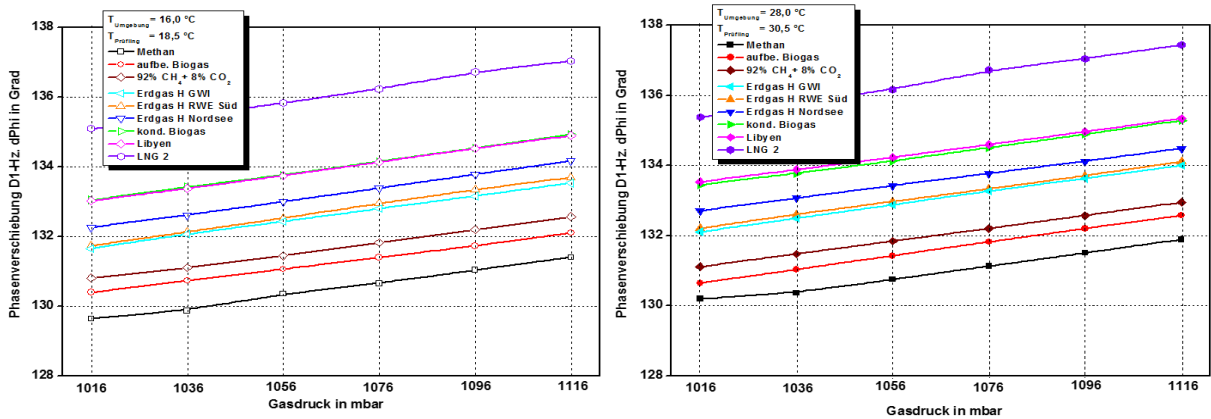


Abbildung 71: Phasenverschiebung D1 verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C

Die Signalstärke des Sensors hängt bei den verschiedenen Gasen neben der Temperatur- und Druckabhängigkeit auch wesentlich von der Zusammensetzung des jeweiligen Brenngases ab. Die Gaszusammensetzung beeinflusst die Stoffwerte Dichte, Viskosität, isobare Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit (siehe Kapitel 5.1.2). Die sowohl druck- als auch temperaturabhängige Dichte der Gase ist in Abbildung 72 links bei 16 °C und rechts bei 28 °C dargestellt. Die Dichte nimmt mit steigendem Druck linear zu und mit steigender Temperatur ab.

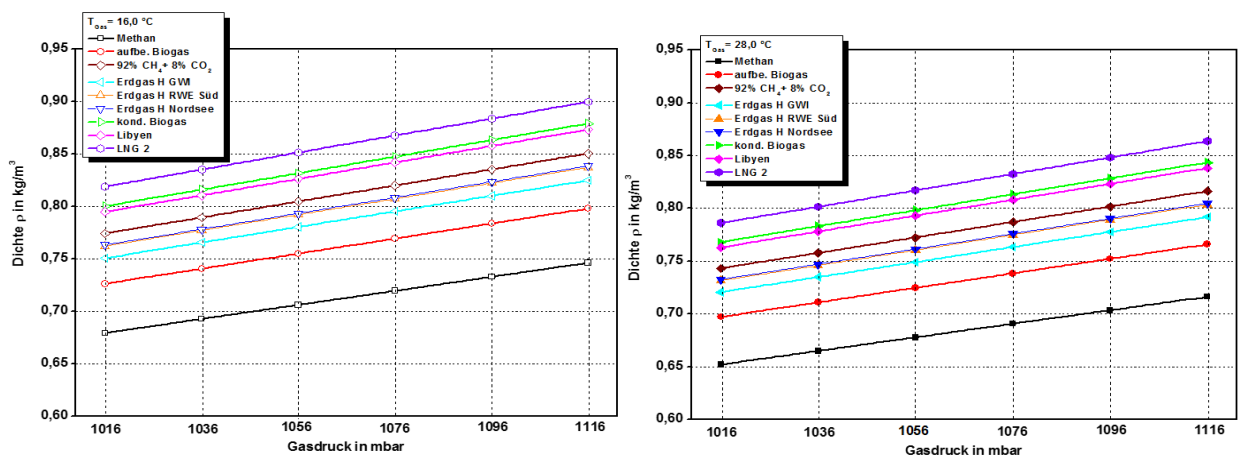


Abbildung 72: Dichte verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C

Die in Abbildung 73 aufgezeigte Temperaturleitfähigkeit der Brenngase, links bei 16 °C und rechts bei 28 °C nimmt mit zunehmendem Druck linear ab und steigt bei ansteigender Temperatur an. Die Temperaturleitfähigkeit verhält sich genau entgegengesetzt der Dichte.

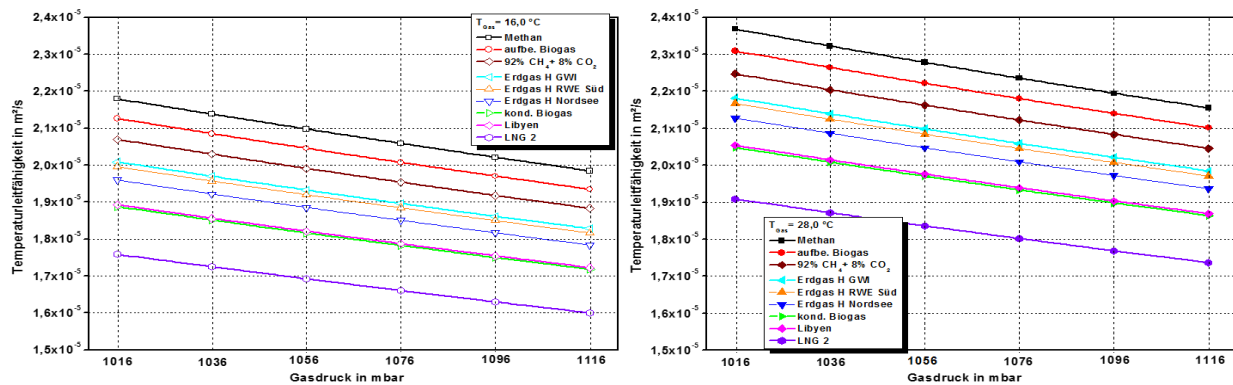


Abbildung 73: Temperaturleitfähigkeit verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C

5.3.6 Ergebnisse der Untersuchungen eines wasserstoffhaltigen Gases

In Deutschland bestehen seit einiger Zeit die Überlegungen, regenerativ erzeugter Wasserstoff als Zusatzgas in das Erdgasnetz einzuspeisen. Bisherige Untersuchungen bezüglich der möglichen Konzentration der Wasserstoffmischung haben einen einstelligen Wasserstoffgehalt im Erdgas in vielen Anwendungsfällen gezeigt. Folgende Restriktionen bezüglich der Wasserstoffmischung in Erdgas sind derzeit zu beachten [7]:

- In DIN 51624 (Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas) gibt es einen Grenzwert von 2 % H₂.
- Gasturbinenhersteller limitieren den H₂-Anteil im Erdgas auf 5 %, teilweise auch nur auf 1 %.

Aufgrund des in DIN 51624 limitierten 2%-igen H₂-Anteils wurde der Sensor mit einem wasserstoffhaltigen Gas, bestehend aus 2 % Wasserstoff und 98 % Methan untersucht. Es stellte sich heraus, dass bei der Beibehaltung der Vorgabeparameter von einer Frequenz von 120 Hz und einer Varianz von 0,02 keine Ergebnisse erzielt werden konnten. Der Sensor reagierte auf die Eigenschaften von Wasserstoff. Mit Hilfe der Erhöhung der Varianzeinstellung auf 0,5 konnten Messwerte erzielt werden, die aufgrund dessen jedoch nicht mit den Resultaten der anderen Gase vergleichbar sind.

In Abbildung 74 sind der Brennwert, die Dichte sowie die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Methan und Ethan für einen Bereich von 100 % Methan und 0 % Ethan bis zu 90 % Methan und 10 % Ethan dargestellt. Die Kennwerte wurden mit dem Programm GasCalc für einen Druck von 1013,25 mbar und 25°C berechnet. Der Brennwert steigt mit zunehmendem Ethan-Anteil an, ebenso die Dichte des Gasgemisches. Dies ist auf die Zunahme der brennbaren Kohlenstoffatome durch den größer werdenden Ethananteil zurückzuführen. Die Temperaturleitfähigkeit des Gasgemisches, dargestellt als blaue Gerade, nimmt mit steigendem Ethan-Anteil deutlich ab. Die gleichen Kenngrößen sind für die Mischungsverhältnisse der Gase Methan und CO₂ in Abbildung 75 aufgeführt. Der Brennwert nimmt aufgrund des ansteigenden Anteils des nichtbrennbaren Kohlendioxids stark ab. Die Dichte der Gasgemische nimmt stark zu, je höher der CO₂-Gehalt ist. Die Temperaturleitfähigkeit sinkt, je größer der CO₂-Gehalt im Gasgemisch ist, der Verlauf ist ähnlich wie bei dem Methan-Ethan-Gemisch.

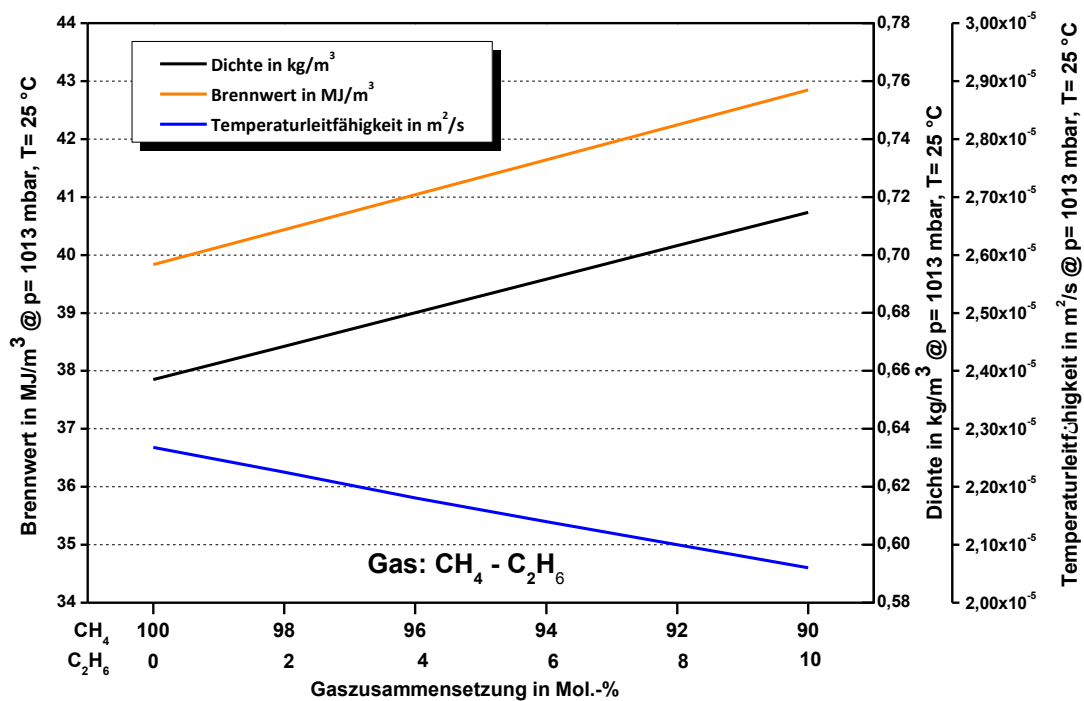


Abbildung 74: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH₄+C₂H₆-Mischungsverhältnisses

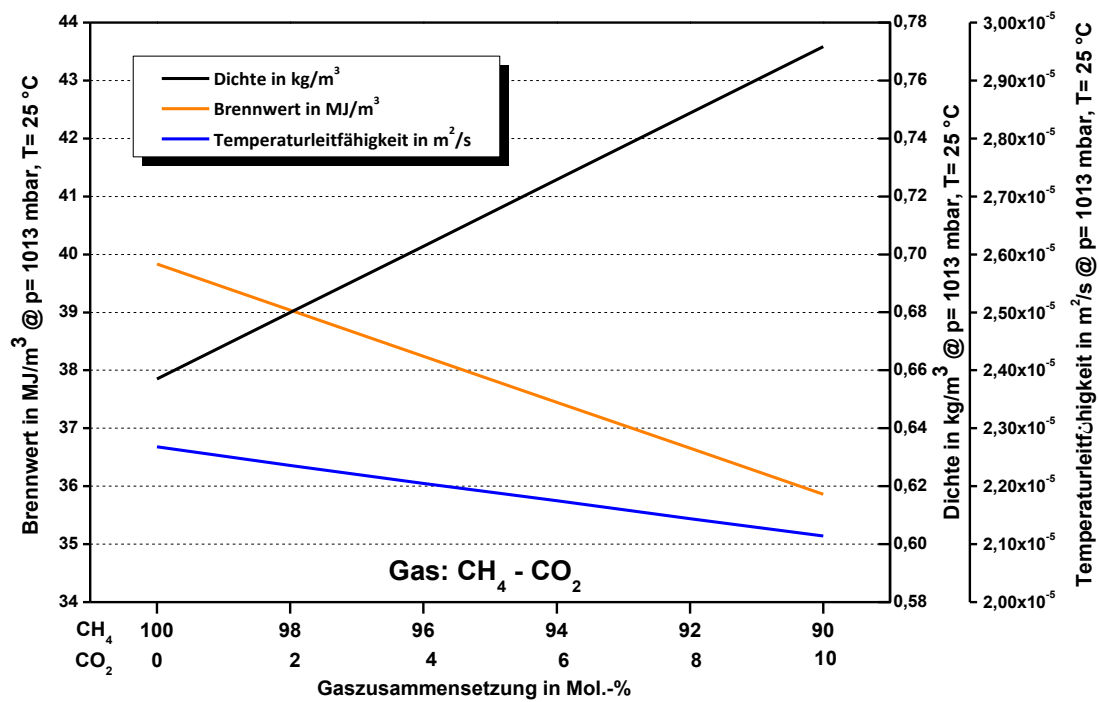


Abbildung 75: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH₄+CO₂-Mischungsverhältnisses

In Abbildung 76 sind der Brennwert, die Dichte sowie die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Methan und Wasserstoff für einen Bereich von 100 % Methan und 0 % H₂ bis zu 90 % Methan und 10 % H₂ dargestellt. Aufgrund des zunehmenden Wasserstoff-Anteils im Methan-Wasserstoffgemisch nimmt der Brennwert ab. Aufgrund der Eigenschaften von Wasserstoff sinkt auch die Dichte des Gasgemisches, je höher der H₂-Anteil wird. Die Temperaturleitfähigkeit verläuft im Gegensatz zu den beiden vorherigen Gasgemischen genau entgegengesetzt, sie steigt durch den größeren Wasserstoff-Gehalt deutlich an. Dies hat natürlich Auswirkungen auf die Signalaufnahme des Sensors.

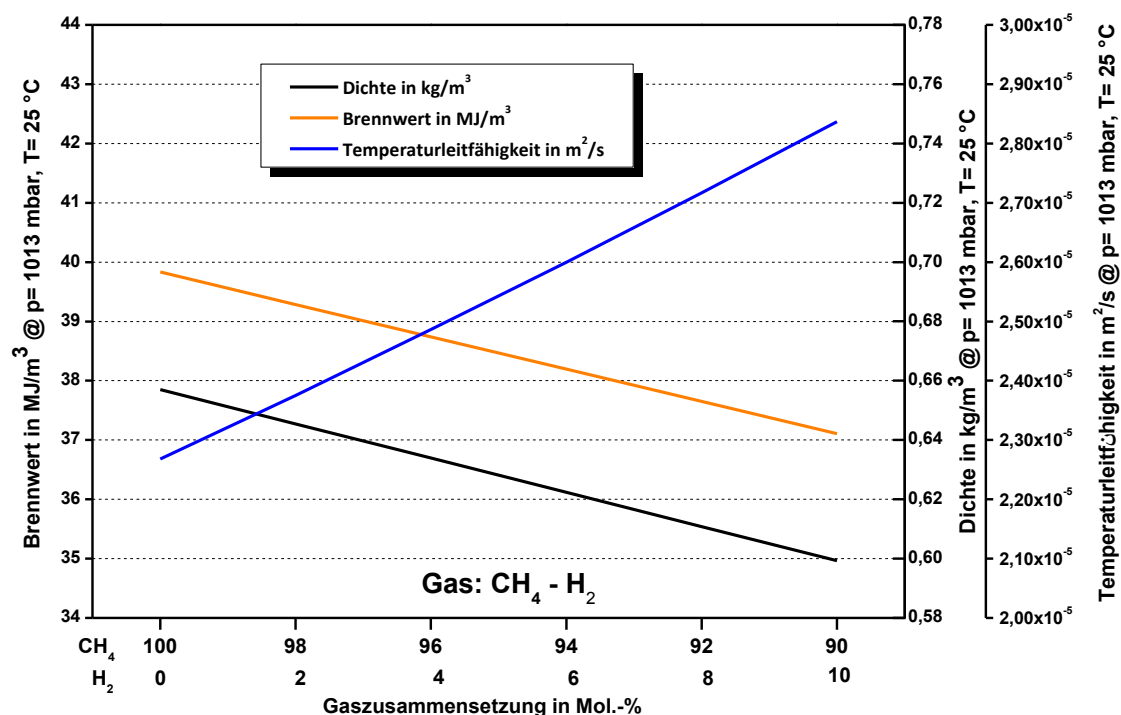


Abbildung 76: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH₄+H₂-Mischungsverhältnisses

Der Sensor wurde mit einem zertifizierten wasserstoffhaltigen Gas, bestehend aus 2 % Wasserstoff und 98 % Methan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht. Die Messergebnisse der Phasenverschiebungen D1, D2, der Summe D1 + D2 sowie der Differenz D2 - D1 sind in Abbildung 77 zusammengestellt. Die Phasenverschiebung D1 steigt mit zunehmender Temperatur sowie auch zunehmendem Druck an. Dieser Verlauf ist ähnlich den mit 100 % Methan gemessenen Werten, siehe Abbildung 61, nur die Höhe der Messwerte ist unterschiedlich. Die Amplitudenwerte D1-Uss und D2-Uss des Methan-Wasserstoff-Gemisches, sind in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in Abbildung 78 und Abbildung 79 dargestellt. Der Vergleich zu den Amplitudenwerten von 100 % Methan, D1-Uss dargestellt in Abbildung 83 und D2-Uss in Abbildung 84, zeigt, dass die absoluten Spannungsmesswerte des Methan/Wasserstoffgemisches mehr als die Hälfte niedriger sind als bei Methan. Diese Unterschiede sind auf die geänderten Varianzeinstellungen zurückzuführen.

Weiterer Forschungsbedarf hinsichtlich der Signalaufnahme des Sensors bei wasserstoffhaltigen Brenngasen ist erforderlich.

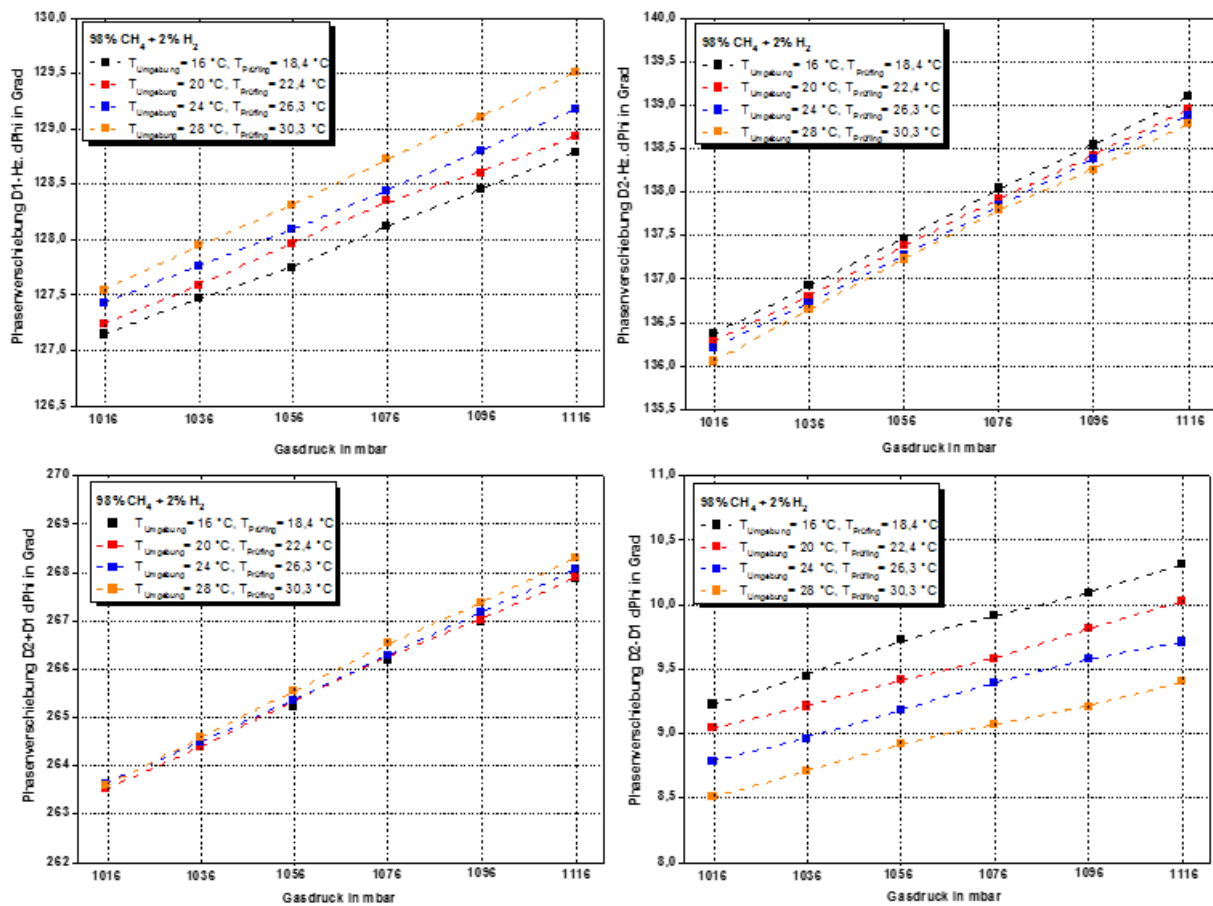


Abbildung 77: Phasenverschiebungen des Methan/H₂-Gemisches in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)

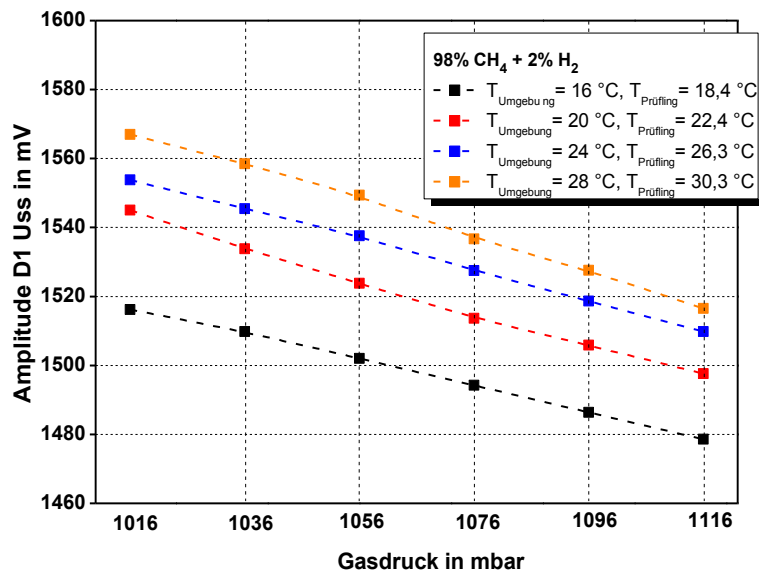


Abbildung 78: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Temperatur (Quelle: GWI)

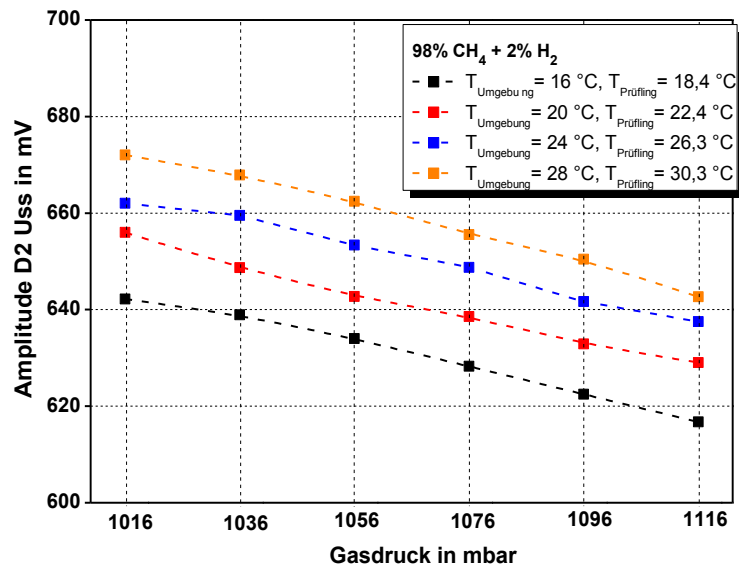


Abbildung 79: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Temperatur (Quelle: GWI)

5.4 Entwicklung von Korrelationsfunktionen

Ergänzend zu der Vielzahl der Messungen der Sensorsignale mit den verschiedenen Test-Gasen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen hat das GWI mit dem Programm GasCalc die ebenfalls druck- und temperaturabhängigen Kenngrößen der thermischen Eigenschaften der Gase berechnet. Anhand dieser Datenmengen konnte das GWI Korrelationsfunktionen für die Bestimmung des Brennwertes, der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit entwickeln.

5.4.1 Korrelationsfunktion zur Brennwertbestimmung

Für die Entwicklung der Korrelation zur Brennwertbestimmung bilden die D1- und D2-Phasenverschiebungen des Sensors die Grundlage. Die Entwicklung der Korrelation erfolgt unter der Voraussetzung der Kenntnis der inerten Anteile von N₂ und CO₂ im Brenngas. Weiterhin ist es notwendig, ein Referenzgas zu Grunde zu legen. In diesem Fall wird Methan verwendet, da sämtliche Stoffeigenschaften bekannt sind. Es kann eine Korrelation unter Verwendung der gemittelten Messwerte der Phasenverschiebung D1 oder D2 berechnet werden.

Folgende Schritte sind für die Entwicklung der Korrelation notwendig:

- Umrechnung der D1- und D2-Phasenverschiebungen jedes Gases auf den Zustand von 1013 mbar und 25 °C mit folgender Formel:

$$D_{1, \text{Gas, Sensor}} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{D_{1, \text{Gas, Sensor}} (p_B, T_B)}{1 + \frac{1}{D_{1, \text{Referenzgas}} (p=1013 \text{ mbar}, T=25 \text{ °C})} (0,018 \cdot (p_B - p_N) + 0,03 \cdot (T_B - T_{25 \text{ °C}}))}$$

$$D_{2, \text{Gas, Sensor}} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{D_{2, \text{Gas, Sensor}} (p_B, T_B)}{1 + \frac{1}{D_{2, \text{Referenzgas}} (p=1013 \text{ mbar}, T=25 \text{ °C})} (0,0272 \cdot (p_B - p_N) - 0,03 \cdot (T_B - T_{25 \text{ °C}}))}$$

- Referenzgas: CH₄
- **D₁(1, Referenzgas) und D₁(2, Referenzgas) (p = 1013 mbar, T = 25 °C)** sind bekannt
- **D_{1, Gas, Sensor} und D_{2, Gas, Sensor} (p_B, T_B): Sensorsignal output**
- **D_{1, Gas, Sensor} und D_{2, Gas, Sensor} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): wird berechnet**
- p_B: Betriebsdruck im mbar
- T_B: Betriebstemperatur in °C
- Vorgabe: Die Anteile der inerten Gase müssen bestimmt werden
- Berechnung des Brennwertes ohne inerte Gase in MJ/m³ mit folgender Formel:

$$H^*_S (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{H_S (p=1013 \text{ mbar}, T=25 \text{ °C})}{1 - (X_{\text{CO}_2} + X_{\text{N}_2})}$$

- * kennzeichnet Werte ohne inerte Anteile

- Berechnung der Sensorsignale $D1^*$ und $D2^*$ ohne inerte Gase für den Zustand ($p = 1013 \text{ mbar}$, $T = 25 \text{ °C}$)
- Berechnung der normierten Sensorsignale $D1,n^*$ und $D2,n^*$ ohne inerte Gase:
- Berechnung der tatsächlichen Brennwerte der Test-Gase im Zustand von 1013 mbar und 25 °C mit GasCalc zur Überprüfung der Formel durch Berechnung der Abweichung zwischen Messung und Rechnung

Anhand der Auftragung der normierten Sensor-Outputs $D1,n^*$ (ohne inerte Anteile) als Funktion der jeweiligen normierten Brennwerte (siehe blaue Symbole in Abbildung 80) ergibt sich die in orange dargestellte Korrelationsfunktion. Mit dieser Funktion lässt sich der Brennwert eines Gases aus dem $D1,n^*$ Sensor-Output berechnen. Das gleiche Berechnungsverfahren kann auch mit dem normierten Sensor-Output $D2^*$ durchgeführt werden. Die mit dem normierten Sensor-Output $D2,n^*$ ermittelten Korrelationsfunktion ist in Abbildung 81 dargestellt.

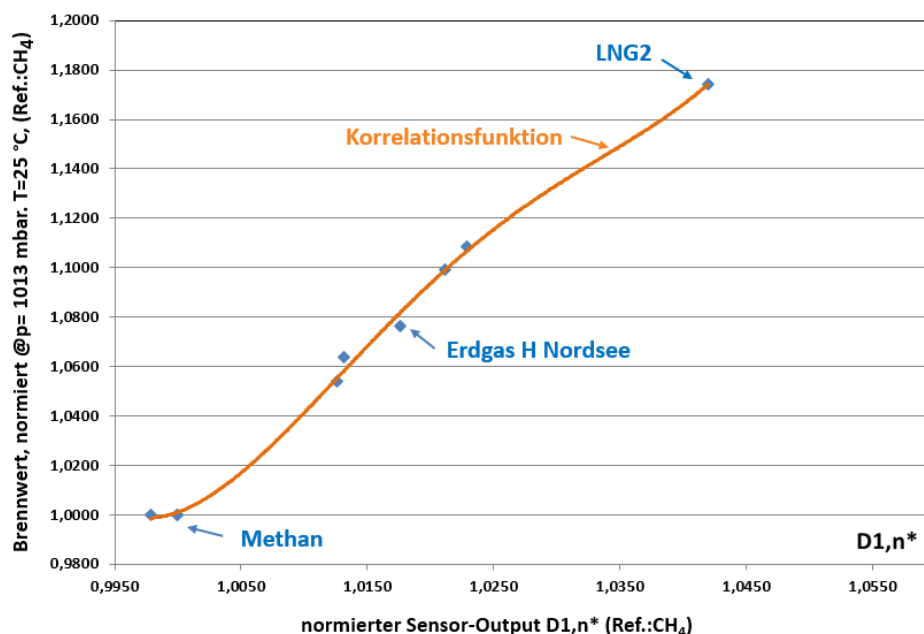


Abbildung 80: Korrelationsfunktion zur Bestimmung des normierten Brennwertes als Funktion des normierten Sensorsignals $D1,n^*$

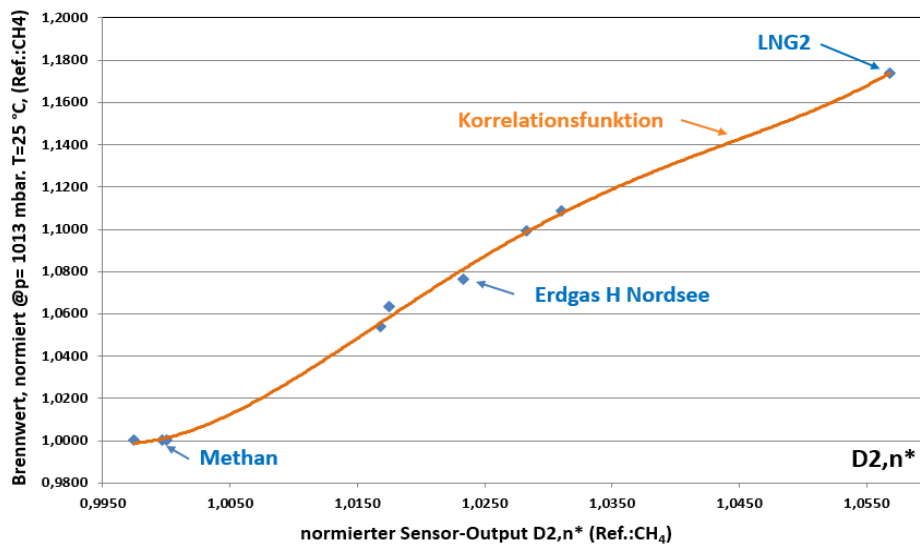


Abbildung 81: Korrelationsfunktion zur Bestimmung des normierten Brennwertes als Funktion des normierten Sensorsignals D2,n*

Nach der Bestimmung des normierten Brennwertes wird dieser mit dem Brennwert des Referenzgases multipliziert und der Einfluss der inerten Gase rechnerisch berücksichtigt. Zur Überprüfung des Verfahrens mit den Ergebnissen der umfangreich durchgeführten Messungen der GWI-Test-Gase bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken, werden die bei diesen Versuchseinstellungen gemessenen D1- und D2-Sensorsignale jeweils auf den definierten Zustand berechnet. Anschließend werden die Brennwerte der Test-Gase mit der jeweiligen Korrelationsfunktion berechnet und eine Abweichung zu den mit GasCalc ermittelten Brennwerten jedes Gas berechnet. In Abbildung 82 sind links die Abweichungen der mit den D1-Werten entwickelten Korrelationsfunktion und rechts die analog dazu mit den D2-Werten berechneten Abweichungen aufgetragen. Der markierte Bereich von $\pm 1\%$ wird von allen Werten eingehalten.

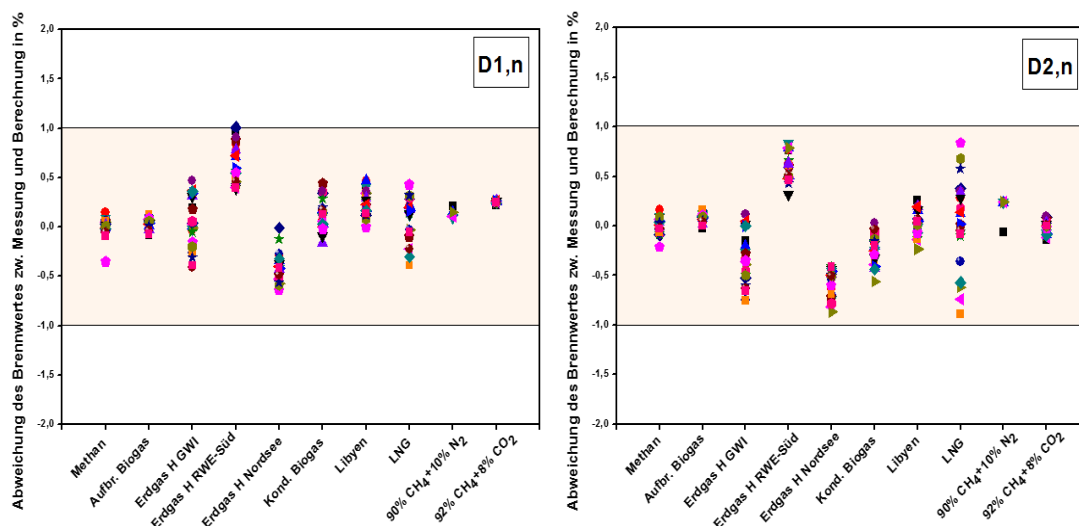


Abbildung 82: Darstellung der Abweichung von D1,n (links) und D2,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Brennwertbestimmung für die verschiedenen Gase

5.4.2 Amplituden-Signale des Sensors

Bisher wurde für die Beurteilung der Funktionstüchtigkeit des Sensors die Phasenverschiebungen der Heizer D1 und D2 hinzugezogen. Eine weitere Möglichkeit der Datenauswertung besteht in der Betrachtung des Amplituden-Spannungssignals von der Spitze der Sinuskurve zur nächsten Spitze (Uss in mV) für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase. Dieses Signal liegt für beide Heizer vor. Nachfolgend sind in Abbildung 83 und Abbildung 84 die Amplituden-Signale bei verschiedenen Gasen für D1-Uss und D2-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks für die Temperaturen 16 °C und 28 °C dargestellt. Abbildung 85 und Abbildung 86 zeigen die Amplituden-Signale D1-Uss und D2-Uss bei verschiedenen Gasen in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur bei 1016 und 1116 mbar. Die D1-Amplitudenwerte liegen je nach Brenngas in einem Bereich von ca. 3000 – 3500 mV, wohingegen die D2-Amplitudenwerte ca. 1250 – 1500 mV betragen, in Abhängigkeit des Gases, des Drucks und der Umgebungstemperatur.

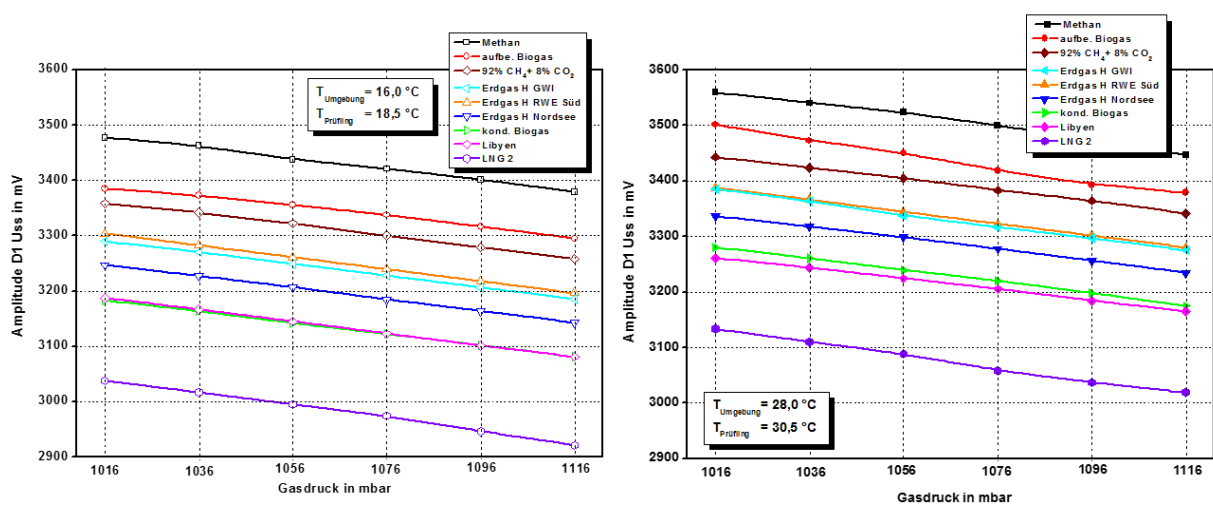


Abbildung 83: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks bei 16 °C (links) und 28 °C (rechts)

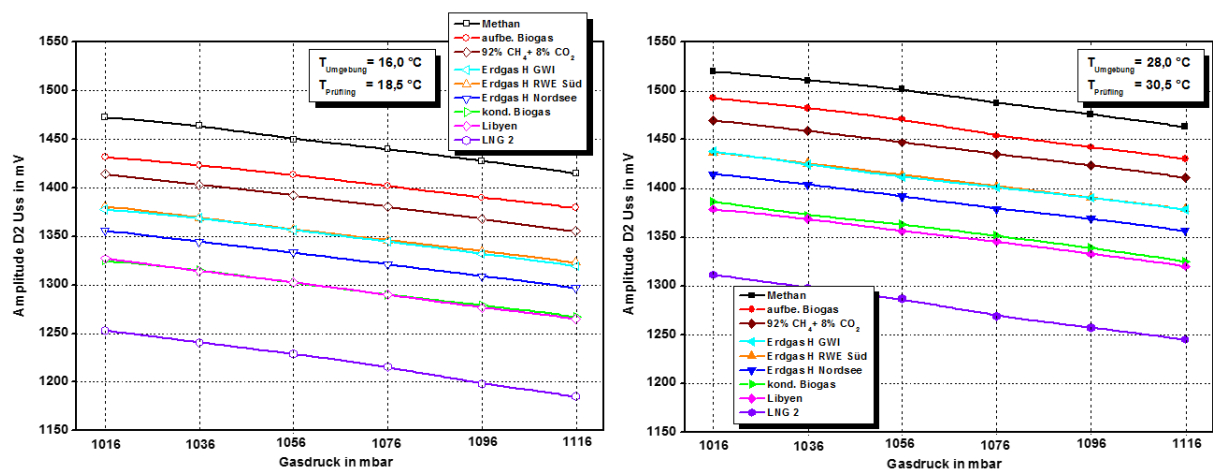


Abbildung 84: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks bei 16 °C (links) und 28 °C (rechts)

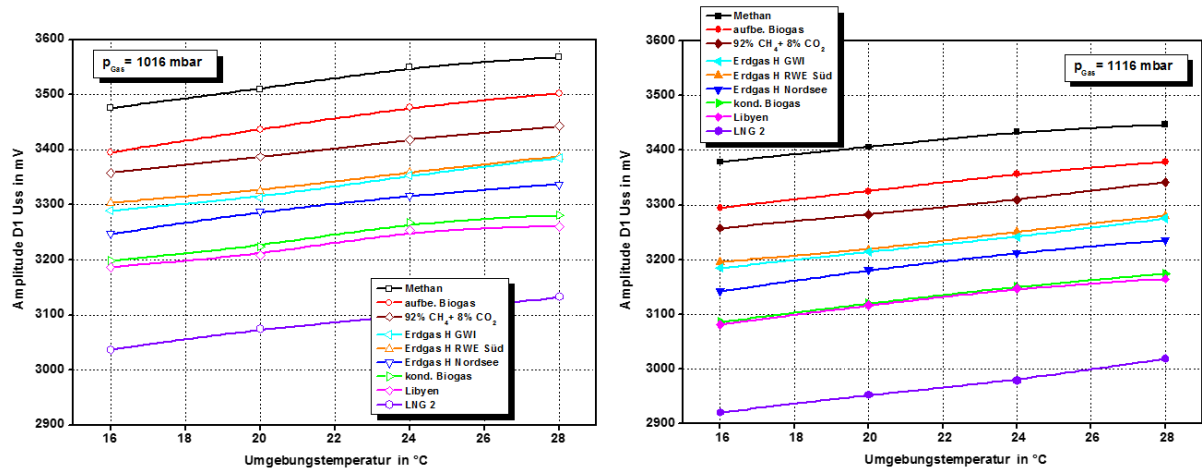


Abbildung 85: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit der Temperatur bei 1016 mbar (links) und 1116 mbar (rechts)

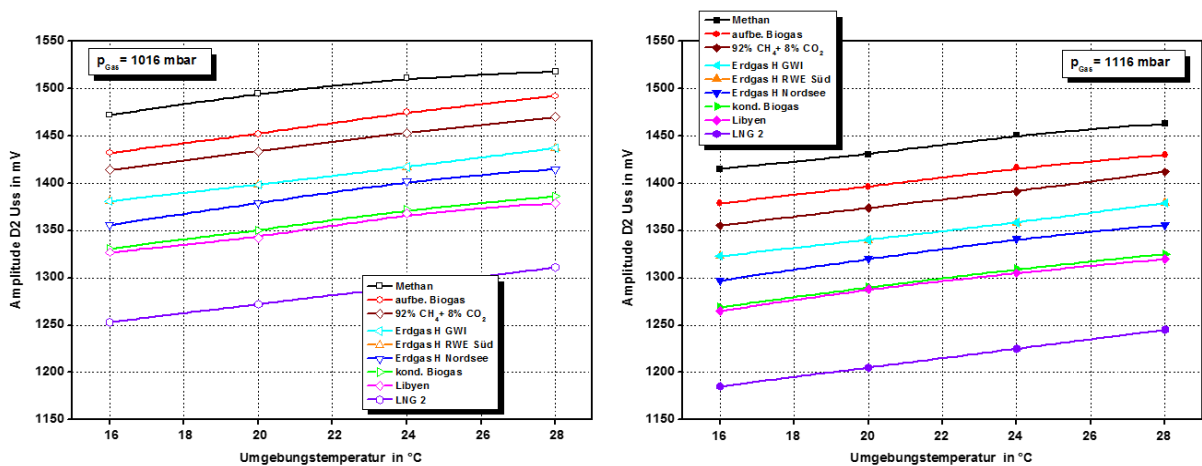


Abbildung 86: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit der Temperatur bei 1016 mbar (links) und 1116 mbar (rechts)

5.4.3 Korrelationsfunktionen zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung und Temperaturleitfähigkeitsbestimmung

Die Entwicklung der Korrelationsfunktionen für die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit beruht auf einer umfangreichen Datenanalyse der Amplituden-Signale D1-Uss und D2-Uss des Sensors. Als erforderliches Referenzgas wird Methan verwendet, da sämtliche Stoffeigenschaften bekannt sind. Es können jeweils Korrelationen unter Verwendung der gemittelten Messwerte des Amplituden-Signals D1-Uss und des Amplituden-Signals D2-Uss berechnet werden.

Folgende Schritte sind für die Entwicklung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeits-Korrelationen notwendig:

- Umrechnung der Amplitudensignale D1-Uss und D2-Uss jedes Gases auf den Zustand von 1013 mbar und 25 °C mit folgenden Formeln:

$$D_{1-Uss,n,Gas,Sensor} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{D_{1-Uss} (p_B, T_B) + (1,08 * (p_B - p_N)) + (7 * (T_{25 \text{ °C}} - T_B))}{D_{1-Uss,Referenzgas} (p_N, T_{25 \text{ °C}})}$$

$$D_{2-Uss,n,Gas,Sensor} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{D_{2-Uss} (p_B, T_B) + (0,58 * (p_B - p_N)) + (4,66 * (T_{25 \text{ °C}} - T_B))}{D_{2-Uss,Referenzgas} (p_N, T_{25 \text{ °C}})}$$

- Referenzgas: CH₄
- **D₁(1 – Uss, Referenzgas) (p = 1013 mbar, T = 25 °C)** : ist bekannt
- **D₁(2 – Uss, Referenzgas) (p = 1013 mbar, T = 25 °C)** : ist bekannt
- **D_{1-Uss} (p_B, T_B): Amplituden – Signal output**
- **D_{2-Uss} (p_B, T_B): Amplituden – Signal output**
- **D_{1-Uss,n,Gas-Sensor} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): normierter Wert wird berechnet**
- **D_{2-Uss,n,Gas-Sensor} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): normierter Wert wird berechnet**
- p_B: Betriebsdruck im mbar
- T_B: Betriebstemperatur in °C
- Berechnung des normierten Sensor-Amplitudensignals D1-Uss,n und D2-Uss,n mit folgender Formel:

$$D_{1-Uss,n} = D_{1-Uss} (p_N, T_{25 \text{ °C}}) / D_{1-Uss,CH_4} (p_N, T_{25 \text{ °C}})$$

$$D_{2-Uss,n} = D_{2-Uss} (p_N, T_{25 \text{ °C}}) / D_{2-Uss,CH_4} (p_N, T_{25 \text{ °C}})$$

- Berechnung der tatsächlichen Wärmeleitfähigkeitswerte bzw. Temperaturleitfähigkeitswerte der Test-Gase im Zustand von 1013 mbar und 25 °C mit GasCalc zur Überprüfung der Formeln durch Berechnung der Abweichung zwischen Messung und Rechnung

Mit Hilfe der Auftragung der normierten Sensor-Outputs $D_{1,Uss,n}$ bzw. $D_{2,Uss,n}$ als Funktionen der jeweiligen normierten Wärmeleitfähigkeiten, siehe blaue Symbole in Abbildung 87 und Abbildung 88 ergeben sich die in Rot dargestellten Korrelationsfunktionen. Mit diesen Funktionen lässt sich die Wärmeleitfähigkeit eines Gases aus dem $D_{1,Uss,n}$ Sensor-Output bzw. dem $D_{2,Uss,n}$ Sensor-Output berechnen.

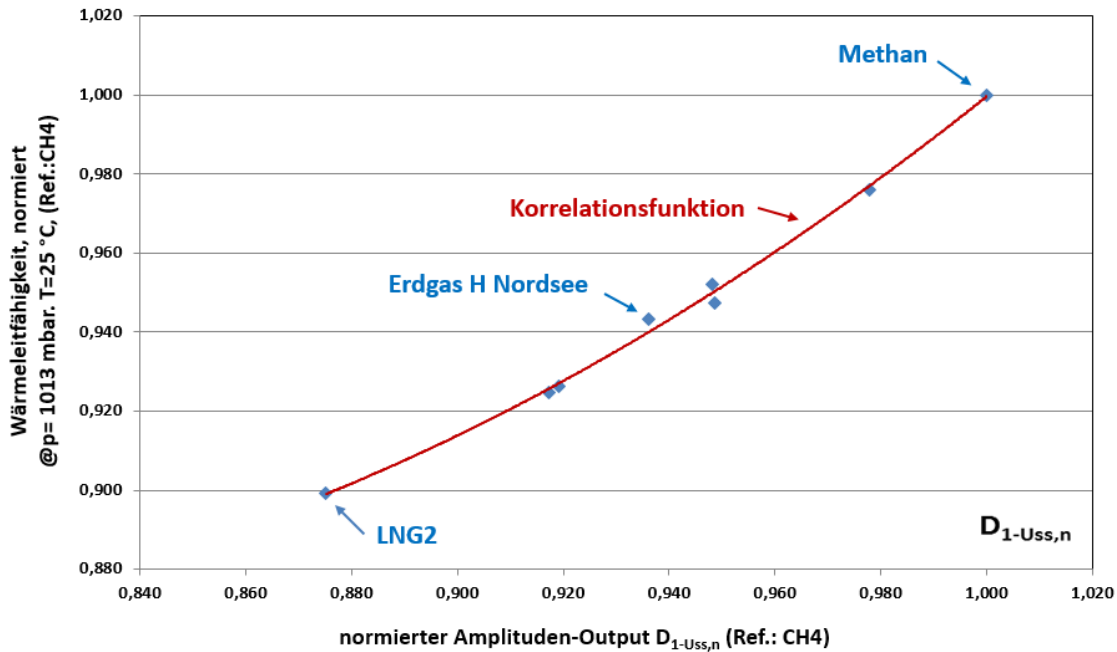


Abbildung 87: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs $D_{1-Uss,n}$

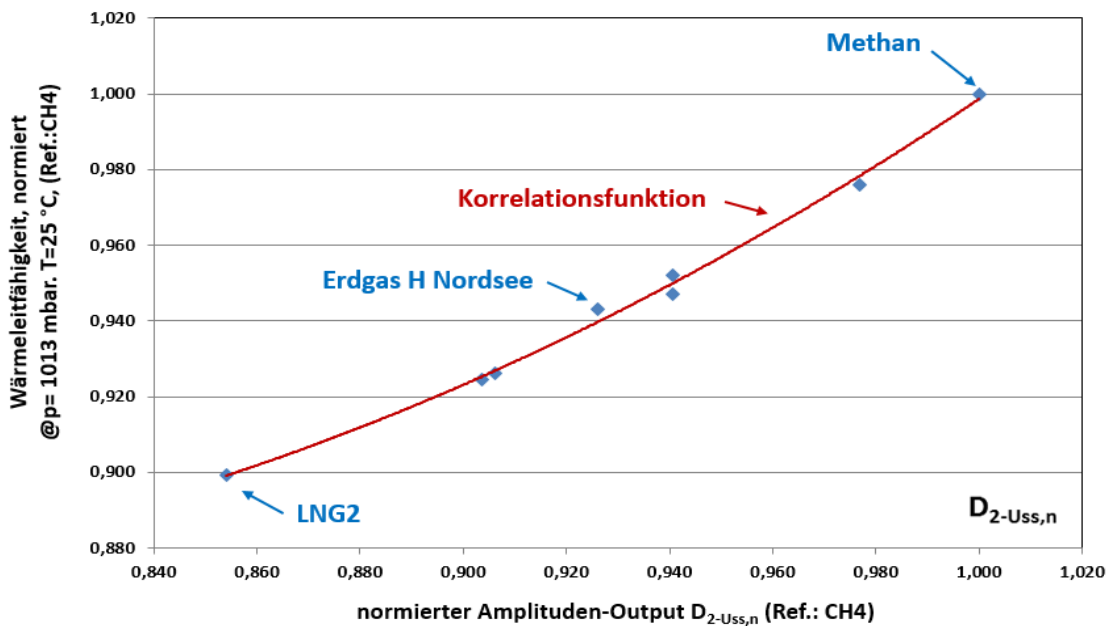


Abbildung 88: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs $D_{2-Uss,n}$

Zur Überprüfung des Verfahrens mit den Ergebnissen der umfangreich durchgeführten Messungen der GWI-Test-Gase bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken werden die bei diesen Versuchseinstellungen gemessenen D1-Uss und D2-Uss-Sensoramplitudensignale jeweils auf den definierten Zustand berechnet. Anschließend werden die Wärmeleitfähigkeiten der Test-Gase mit der jeweiligen Korrelationsfunktion berechnet und eine Abweichung zu den mit GasCalc ermittelten Werten jedes Gases berechnet. In Abbildung 89 sind links die Abweichungen der mit den D1,Uss,n-Werten entwickelten Korrelationsfunktion und rechts die analog dazu mit den D2,Uss,n-Werten berechneten Abweichungen aufgetragen. Der farblich markierte Bereich von $\pm 1\%$ wird von allen Werten eingehalten.

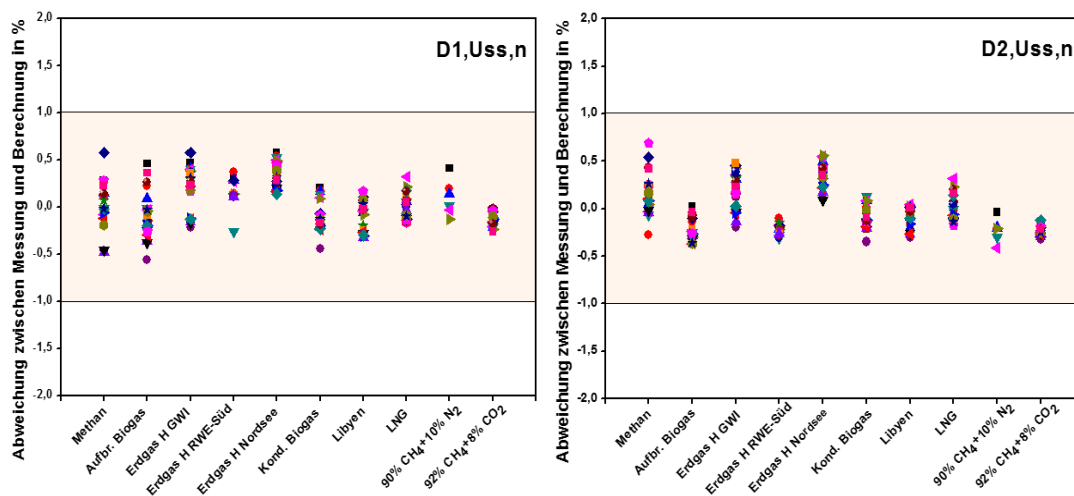


Abbildung 89: Darstellung der Abweichung von D1,Uss,n (links) und D2,Uss,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung für die verschiedenen Gase

Analog zu den Berechnungen der Korrelationsfunktionen zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit können mit den gleichen normierten Amplitudensignalen D1,Uss,n und D2,Uss,n die Berechnungen der Korrelationsfunktionen der Temperaturleitfähigkeit durchgeführt werden. In Abbildung 90 und Abbildung 91 sind die normierten Temperaturleitfähigkeitswerte der verschiedenen Test-Gase als Funktion der Sensor-Amplituden-Outputs D1,Uss,n und D2,Uss,n aufgetragen und jeweils eine Korrelationsfunktion als grüner Kurvenverlauf aufgezeichnet.

Die Ergebnisse der Vergleichsrechnungen der vielfach gemessenen D1-Uss und D2-Uss-Amplitudensignale der verschiedenen Test-Gase mit den berechneten Werten der Korrelationsfunktion für die Temperaturleitfähigkeit sind in Abbildung 92 dargestellt. Links sind die prozentualen Abweichungen der mit GasCalc berechneten Temperaturleitfähigkeiten und den mit der Korrelationsfunktion, basierend auf den normierten D1,Uss,n-Werten, aufgetragen. Rechts sind analog dazu die mit den normierten D2,Uss,n-Outputs ermittelten Abweichungen aufgetragen. Der farblich markierte Bereich von $\pm 1\%$ wird bei den D1-Amplitudenoutputs fünf Mal überschritten, jedoch jeweils nur von einem von einer Vielzahl von Messwerten eines Test-Gases. Die Abweichungen der D2-Uss,n-Wertes sind im Vergleich dazu geringer.

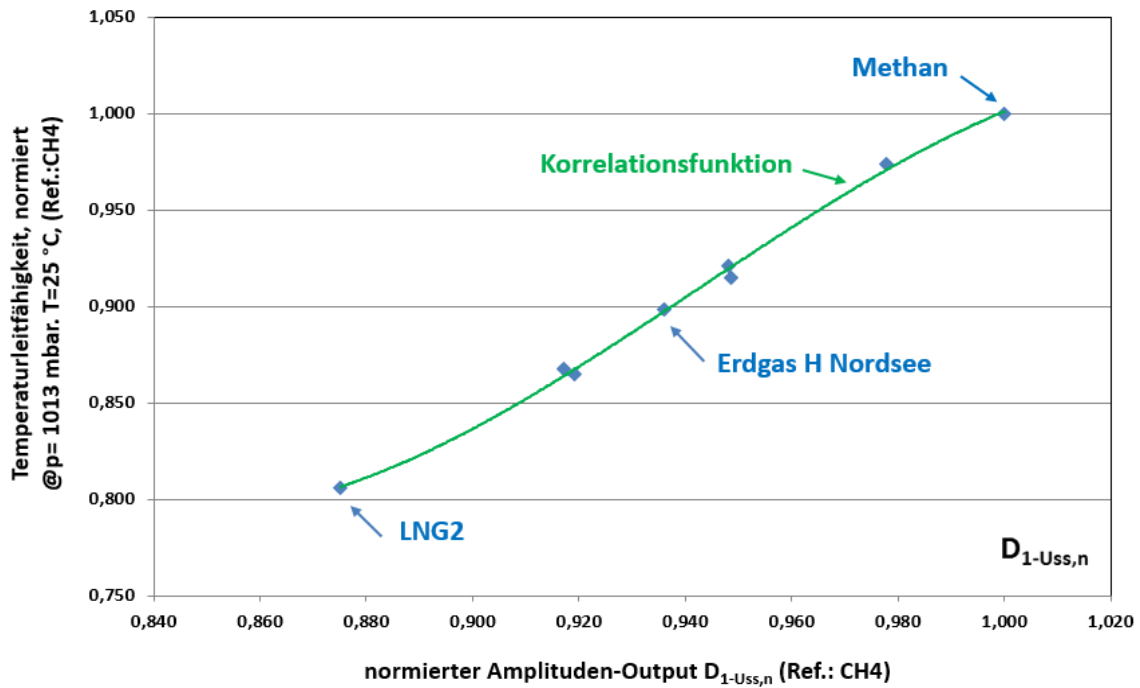


Abbildung 90: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Temperaturleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs $D_{1-Uss,n}$

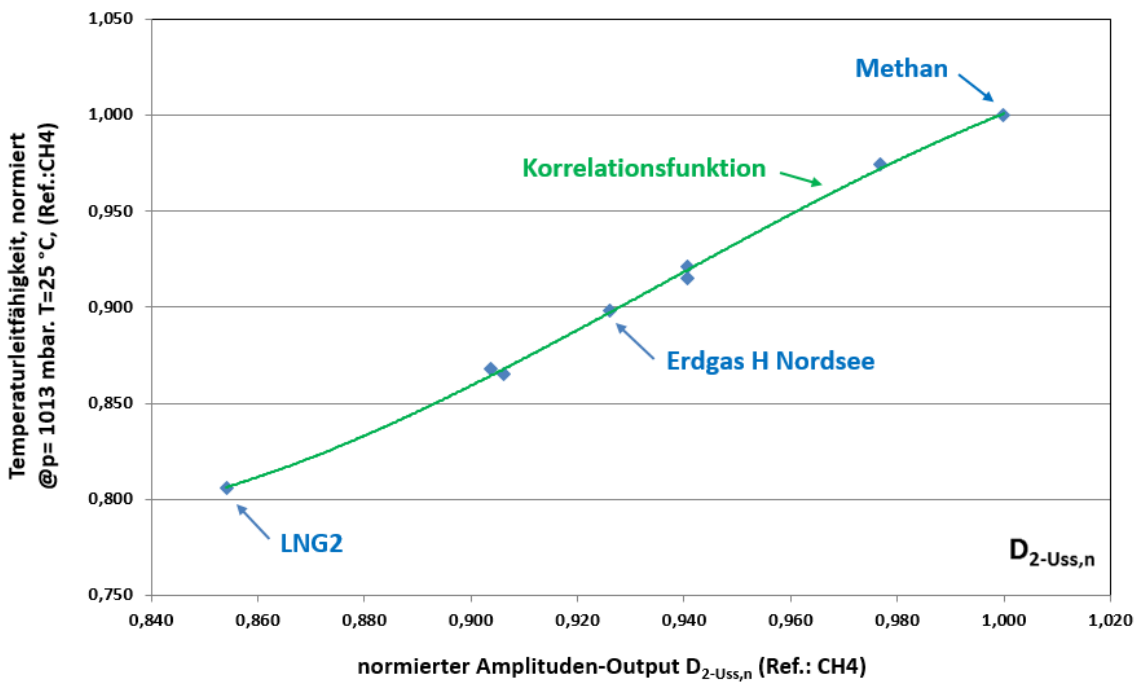


Abbildung 91: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Temperaturleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs $D_{2-Uss,n}$

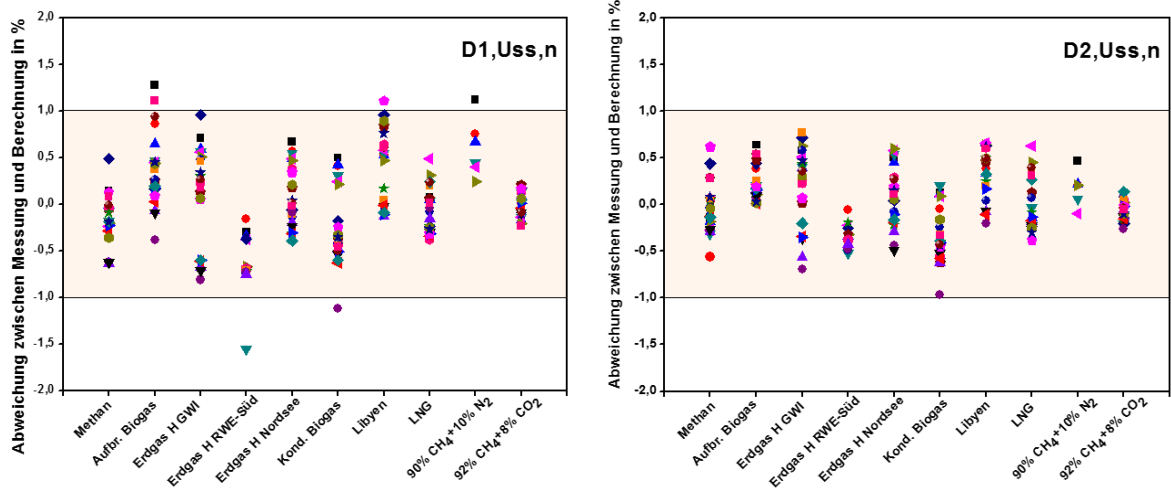


Abbildung 92: Darstellung der Abweichung von D1,Uss,n (links) und D2,Uss,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung für die verschiedenen Gase

5.5 Zusammenfassung der Arbeiten am GWI

Die Gasversorgung in Deutschland wird durch Erdgase aus verschiedenen Herkunftsländern (Dänemark, Großbritannien, Russland, Niederlande, Norwegen) und eigenen Quellen sichergestellt. Weiterhin erlauben neue Großpipelineprojekte und LNG-Terminals (z. B. Niederlande) den Zugriff auf zusätzliche Quellen. Die Liberalisierung des Erdgasmarktes führt dazu, dass es zukünftig zu sehr unterschiedlichen Gasbeschaffungen kommt.

Es wurden Daten von Erdgasen und marktgängigen LPG-Zusammensetzungen zusammengestellt, Analysen beigelegt und die Hauptkomponenten bestimmt. Auf Basis dieser Daten wurden Gasmischungen zusammengestellt, die die Beeinflussungen durch das mögliche Gasspektrum abbilden können. Für die experimentellen Untersuchungen wurden aus diesem Gasspektrum drei H-Gase, zwei LNG-Gase, ein aufbereitetes und ein konditioniertes Biogas, ein Methan-Wasserstoff-Gemisch sowie als Referenzgas reines Methan ausgewählt. Die Gase wurden aus Qualitätssicherheitsgründen als Flaschenabfüllung inklusive einer C6- oder C10-Analytik der Gaszusammensetzung eingesetzt. Aus den Zusammensetzungen wurden die Kennwerte der Test-Gase mit Hilfe des Programms GasCalc nach ISO 6976/DIN 51857 berechnet.

Ebenso wichtig für die Beurteilung der Messergebnisse des Sensorprototyps sind die Stoffwerte der Test-Gase. Mit dem Programm GasCalc wurden Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und isobare Wärmekapazität sowie die daraus resultierenden Eigenschaften Temperaturleitfähigkeit und die Prandtl-Zahl berechnet. Für einen Vergleich der Messwerte wurden die Stoffwerte als Funktion der Temperatur und des Druckes aufbereitet. Bei Gasgemischen, die an der Gasmischanlage im GWI hergestellt wurden, beispielsweise die Methan-Kohlendioxid-Gemische, wurden die Komponentenkonzentrationen mit entsprechenden Messgeräten überwacht.

Für die Sensoruntersuchungen wurde am GWI ein Experimentierversuchsstand aufgebaut. Aufgrund der starken Temperatur- und Druckdrift der Sensorsignale wurde der Sensor in eine Klimakammer integriert, um konstante Umgebungstemperaturen und gleichbleibende Drücke zu gewährleisten.

Umfangreiche Messdaten wurden mit einem von HS-VS entwickelten Programm mit der Software LabView erfasst und gespeichert. Die für diese Untersuchungen ausgewerteten Daten sind neben dem Druck und der Temperatur im Sensor die Signale der Phasenverschiebung der Detektoren D1 und D2, die Summe aus den beiden Signalen, die Differenz D2 minus D1 sowie die gemessenen Spannungen von der einen Spitze der Sinus-Kurve zur anderen Spitze, D_{Uss} . Jeder Detektor liefert ein D_{Uss} -Signal. Für die Auswertungen wurden im Wesentlichen die D1- und D2-Phasenverschiebungen verwendet. Für die Entwicklung der Korrelationsfunktionen für die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit kamen die Spannungssignale U_{ss} zur Anwendung.

Das GWI hat den Sensor mit Methan sowie mit den in Flaschen abgefüllten Test-Gasen auf seine Funktionstüchtigkeit getestet. Es wurde der Einfluss von CO_2 - und N_2 -Anteilen im Brenngas durch Zumischung von 2 bis 10 Vol.-% in Methan auf das Sensorsignal untersucht. Bei diesen Funktionsuntersuchungen zeigte sich eine starke Temperatur- und Druck-Drift der Sensorsignale, so dass umfangreiche Untersuchungen mit den verschiedenen Test-Gasen bei 6 konstanten Drücken (von 1016 bis 1116 mbar in 20 mbar Schritten) und Temperaturen (16, 20, 24 und 28 °C) durchgeführt wurden. Im Rahmen eines Workshops wurden am ZBT Test-Gase aus Methan, Ethan, Propan und CO_2 in unterschiedlichen Konzentrationen zusammengestellt und getestet.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte bei allen Gasen einen Anstieg des Sensorsignals mit zunehmenden Drücken und Temperaturen. Auch grenzen sich die einzelnen Gase deutlich voneinander ab. Das D1-Signal verhält sich gegenläufig zur Temperaturleitfähigkeit. Das D1-Signal ist eine Funktion der Kohlenwasserstoff-Anteile im Brenngas, daher steigt es mit zunehmendem Brennwert an. Die Anteile der inerten Gase (CO_2 und N_2) im Brenngas bewirken einen Anstieg des D1-Signals und reduzieren gleichzeitig den Brennwert. Dieser Effekt muss bei der Bestimmung des Brennwertes berücksichtigt werden.

Weiterhin wurde ein wasserstoffhaltiges Gas, bestehend aus 2 % Wasserstoff und 98 % Methan untersucht. Ergebnisse konnten nur erzielt werden, wenn die Einstellungen der Varianz im Lab-View Programm deutlich erweitert wurde, ansonsten konnten keine Messwerte registriert werden. Dies deutet auf eine starke Reaktion des Sensors auf die Eigenschaften von Wasserstoff hin. Aufgrund der veränderten Varianzeinstellungen sind die Ergebnisse der Messungen des Wasserstoff-Methan-Gases nicht vergleichbar mit den Resultaten der anderen Gase. Es zeigt sich weiterer Forschungsbedarf hinsichtlich der Konzentrationzumischung von Wasserstoff.

Ergänzend zu diesen Messungen hat das GWI mit dem Programm GasCalc die ebenfalls druck- und temperaturabhängigen Kenngrößen der thermischen Eigenschaften der Gase für die betrachteten Druck- und Temperaturbereiche berechnet. Anhand dieser Datenmenge und der großen Anzahl an Messwerten konnte das GWI bei Verwendung der D1- und D2-Phasenverschiebungen eine Korrelationsfunktion entwickeln, mit der bei Kenntnis der inerten Bestandteile CO_2 und N_2 des Probegases der Brennwert der untersuchten Gasgemische ermittelt werden kann. Hierfür wurden die Messwerte zunächst gemittelt und mit denen des Referenzgases Methan normiert. Ähnlich wurden die Korrelationsfunktionen für die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit hergeleitet. Für die Berechnung kamen die Spannungssignale D1,Uss und D2,Uss der Test-Gase sowie des Referenzgases Methan zur Anwendung.

6 BEGRÜNDUNG BEANTRAGTER UND TATSÄCHLICHER ARBEITEN NACH FORSCHUNGSSTELLEN

6.1 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle1 (ZBT)

Die durchgeführten Arbeiten wurden im vorherigen Kapitel in Schwerpunkten zusammengefasst. Die einzelnen vom ZBT gemäß Antrag bearbeiteten Arbeitspakete und die eingesetzten Mannmonate sind in folgender Tabelle dargestellt:

		HPA- A	HPA-C	HPA-F
AP 1	System Spezifikationen, Lastenheft	2 MM	-	-
AP 2	Aufbau und Betrieb eines Teststandes für den Betrieb des thermischen Sensors	-	2 MM	4 MM
AP 3	Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen	5 MM	-	4 MM
AP 4	Entwicklung der Auswertesoftware für den Mikrocontroller	6 MM	-	5 MM
AP 5	Aufbau und Implementierung in ein System (Sensor mit Auswerteeinheit)	3,5 MM	1 MM	4 MM
AP 6	Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem System	3 MM	-	4 MM
AP 7	Implementierung des neuen Sensors	0 MM	0 MM	0 MM
	Summe	19,5 MM	3 MM	21 MM

Die wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Die studentischen Hilfskräfte (HPA-F) wurden mit 33 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Der Posten entspricht somit insgesamt 1 MM Vollzeitäquivalenten HPA-F. Der Mitarbeiterereinsatz entspricht mit geringen Abweichungen dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle vom 11.08.2014. Die Notwendigkeit der kostenneutralen Verlängerung der Projektlaufzeit wurde bereits ausführlich begründet.

6.2 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle1 (ZBT)

Die durchgeführten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Projektzeitraums (01.01.2014-30.09.2016) weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren insgesamt für die Erreichung der folgend aufgelisteten Ziele notwendig und angemessen. Bei AP 3 und AP7 ergaben sich Abweichungen, die nachfolgend erläutert sind.

AP 1 System Spezifikationen, Lastenheft

AP 2 Aufbau und Betrieb eines Teststandes für den Betrieb des thermischen Sensors

AP 4 Entwicklung der Auswertesoftware für den Mikrocontroller

AP 5 Aufbau und Implementierung in ein System (Sensor mit Auswerteeinheit)

AP 6 Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem System

AP 3 Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Gaszusammensetzungen

Um das Sensor Signal vollständig beschreiben zu können, ist es notwendig das Signal vom Zeitbereich in den Spektralbereich zu transformieren und anschließend zu untersuchen. Für die Transformation der zeitlichen Informationen in die Frequenzinformationen ist die Fourier-Transformation notwendig. Auswertungen des Frequenzspektrums ergaben keine eindeutigen Zuordnungen der Gaskonzentrationen. Es wurde daher alternativ ein Lösungsansatz über ein Schätzverfahren vorgeschlagen. Bei dieser Methode wurde versucht mit n Messpunkten mit e -Funktionen eine Fit Funktion zu beschreiben. Wie sich im Laufe des Projektes durch eine vertiefte physikalische und mathematische Untersuchung herausstellte hat man im ursprünglichen Ansatz keine ausreichende Aufmerksamkeit der Gültigkeit der Mischregel für die Gas-Wärmeleitfähigkeit geschenkt. Daher führt auch der alternative Prony Ansatz nicht zur Lösung. Der Personalansatz wurde aus oben angeführten Gründen nicht im vollen Umfang genutzt. Der verwendete Personaleinsatz war zur vertieften mathematischen und physikalischen Untersuchung gerechtfertigt.

AP 7 Implementierung des neuen Sensors

Dieses Arbeitspaket wurde nicht bearbeitet, da kein neuer Sensor entwickelt wurde. Es wurden keine Mannmonate für dieses AP eingesetzt.

In dem oben genannten Projekt sollte versucht werden mit Hilfe eines thermischen Sensors verschiedene Erdgasgemische zu erkennen.

Mit dem im Projekt entwickelten mathematischen Verfahren kann keine eindeutige Lösung erzielt werden. Brennbare und nicht brennbare Gase können nicht eindeutig unterschieden werden. Somit tragen nicht brennbare Gase zu einem mathematisch berechneten Heizwert bei, der so fehlerhaft ist. Es werden weitere Sensoren benötigt, um den nicht brennbaren Anteil von CO_2 und N_2 zu bestimmen. Daher wurde es nötig, das Projekt um 3 Monate kostenneutral zu verlängern. Diesem Antrag wurde stattgegeben.

Dem Forschungsantrag gemäß konnten Demonstratoren aufgebaut werden.

6.3 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS-VS)

Die einzelnen vom HS-VS gemäß Antrag eingesetzten Mannmonate sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tätigkeit	Jahr			Summe
	2014	2015	2016	
HPA-A	8,9 PM	6,21 PM	3,83 PM	18,94
HPA-B	6,84 PM	5,97 PM		12,81
HPA-C	5,05	1,19 PM		6,24

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Die Angaben zu den studentischen Hilfskräften beziehen sich auf Vollzeitäquivalente. Der Mitarbeiterereinsatz entspricht dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle vom 11.08.2014. Die Notwendigkeit des Mitarbeiterereinsatzes wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan bereits ausführlich begründet. Die Gründe für die kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit wurden ebenfalls ausführlich dargelegt.

6.4 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS-VS)

Die durchgeführten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Projektzeitraums (01.01.2014-30.09.2016) weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren insgesamt für die Erreichung der nachfolgend aufgelisteten Ziele notwendig und angemessen.

- AP 1 Entwicklung von Packaging für die Anwendung
- AP 2 Aufbau von vorhandenen Sensoren
- AP 3 System Spezifikationen, Lastenheft
- AP 4 Praktische Bestimmung der Systemparameter, Spezifizierung der Algorithmen
- AP 5 Design, Layout und Herstellung eines neuartigen Sensorchips
- AP 6 Design und Herstellung eines Gehäuses am 3D-Drucker
- AP 7 Entwicklung der Aufbau und Verbindungstechnik für den neuen Sensor
- AP 8 Aufbau von Mustersensoren

6.5 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 3 (GWI)

Die einzelnen vom GWI gemäß Antrag eingesetzten Mannmonate sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tätigkeit	Jahr			Summe
	2014	2015	2016	
HPA-A			1,51 PM	1,51 PM
HPA-B	8,8 PM	10,0 PM	2,88 PM	21,68 PM
HPA-C	2,4 PM	0,5 PM		2,9 PM
HPA-D				
HPA-E	7,8 PM	10,2 PM	1,15 PM	19,15 PM
HPA-F	10,23 PM	11,2 PM	1,93 PM	23,36 PM

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Die studentischen Hilfskräfte (HPA-F) wurden mit 25 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Die Angaben zu den studentischen Hilfskräften beziehen sich auf Vollzeitäquivalente. Die Notwendigkeit des Mitarbeiterereinsatzes wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan bereits ausführlich begründet. Die Gründe für die kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit wurden ebenfalls vom Koordinator ausführlich dargelegt.

6.6 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 3 (GWI)

Die durchgeführten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Projektzeitraums (01.01.2014-30.09.2016) weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren insgesamt für die Erreichung der folgend aufgelisteten Ziele notwendig und angemessen. Bei AP 5 und AP 6 ergaben sich Abweichungen, die nachfolgend erläutert sind.

AP 1 System Spezifikationen, Lastenheft

AP 2 Theoretische Vorbereitung der Referenzmessungen

AP 3 Aufbau eines Referenzexperiments unter wirklichkeitsnahen Bedingungen

AP 4 Referenzmessungen mit einem Sensor in frühem Entwicklungsstadium

AP 7 Nachweis der Funktion als Messgerät

AP 5: Erweiterung des Experimentes um einen Wärmeerzeuger zum Funktionsnachweis als Verbrennungsregelung

Aufgrund des Stadiums der Sensorentwicklung war es in 2015 und 2016 nicht möglich, die Untersuchungen um einen Wärmeerzeuger zum Funktionsnachweis einer Verbrennungsregelung zu erweitern, was in Arbeitspaket 5 vorgesehen war. Aufgrund der erheblichen Druck- und Temperaturdriften der Sensorsignale war es notwendig, dass das GWI die in AP 4 geplanten Untersuchungen erweiterte und umfangreichere Messungen durchführte (9 Brenngase bei jeweils 6 Drücken und 4 Temperaturen) sowie die dazu gehörigen Kenngrößen der Gase berechnete. Dies wurde bereits in dem Zwischenbericht 2015 erläutert.

AP 6: Inbetriebnahme des Systems

Anstelle der Aufgaben von AP 6 hat das GWI mit Hilfe der Datensammlung, die durch die oben beschriebenen umfangreichen Messungen erzielt wurden, drei Korrelationsfunktionen zur Bestimmung des Brennwertes, der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit des Brenngases entwickelt.

7 DARSTELLUNG DES WISSENSCHAFTLICH/TECHNISCHEN UND WIRTSCHAFTLICHEN NUTZENS

Für die zukünftige Einbindung von Gasanteilen aus regenerativen Quellen (z.B. Elektrolyse) in unsere bestehenden Erdgasnetze (Power to Gas) und Nutzung in Industrieprozessen des Mittelstandes wird eine massentaugliche Sensorik zur Regelung des Verbrennungsprozesses benötigt.

Durch die Energiewende wird sich die Problematik wechselnder Gasqualitäten in naher Zukunft weiterhin verstärken. Dieses Thema bleibt ebenfalls für alle Erdgasanwender relevant. Dies bedeutet, dass die in dem Forschungsvorhaben entwickelte Sensorlösung weiterhin benötigt wird. Dies betrifft in besonderer Art und Weise auch die Klein und Mittelständischen Unternehmen, da sie in besonderer Weise auf eine kostengünstige Energieversorgung angewiesen sind. Zum einen können sie oftmals erhöhte Energiekosten nicht an Ihre Kunden weitergeben und zum anderen kann die Produktqualität der erzeugten Waren unter einer schlechten Prozessführung in der Produktion leiden, da die Gasqualitäten zu stark variieren.

Die Bedeutung der Einspeisung von Brenngasen aus regenerativen dezentralen Quellen in bestehende Erdgasnetze nimmt auf Grund der Speicherfähigkeit in diesen Netzen und den steigenden Energiepreisen zu. Das gilt insbesondere für Wasserstoff aus der Elektrolyse mittels Strom aus Windkraft und Photovoltaik. Es betrifft aber auch biologisch erzeugte Gase. Für Biogase ist charakteristisch, dass ihr Gehalt an Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf je nach Erzeugung variiert und sich damit auch ihre Verbrennungseigenschaften unterscheiden. Nach der Aufbereitung werden diese Gase mittels Zugabe von Luft oder Flüssiggasen nach DIN 51622 [9] konditioniert, um verbrennungstechnische Kenndaten an die verteilten Erdgase anzupassen.

Das Gas – und Wärme-Institut GWI führt wiederkehrend die Veranstaltung „Runder Tisch Gasbeschaffenheit“ durch. Dabei wird mit Fachleuten aus dem Mittelstand über die Probleme der schwankenden Gasbeschaffenheit diskutiert. Auf der nächsten Veranstaltung wird von den Möglichkeiten des entwickelten Sensors berichtet. Kann der Sensor durch ein anschließendes Projekt weiterentwickelt werden, ist er für diesen Interessentenkreis des Mittelstandes ein preisgünstiges Instrument zur Erfassung der Gasbeschaffenheit.

7.1 Nutzen, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten der Projektergebnisse für KMU

Ziel des beantragten Vorhabens war es, ein integriertes Sensorsystem zu entwickeln, das bei variablen Zusammensetzungen von Brenngasen mittels thermischer Messprinzipien Aussagen über die Gasbeschaffenheit macht und daraus den Brennwert bestimmt.

Das im Projekt entwickelte Sensorsystem folgt den thermischen Gasgemisch-Eigenschaften gut: Die Temperaturleitfähigkeit könnte mit dem Brennwert korreliert werden, wenn alle im Gas vorliegenden Kohlenstoffatome an der exothermen Verbrennungsreaktion teilhaben würden. Besteht das Brenngas aber auch aus Anteilen von Kohlendioxid, so ist die gemessene Menge der Kohlenstoffatome zwar insgesamt vorhanden, jedoch tragen die zu Kohlendioxid gebundenen Moleküle nicht zur Verbrennung bei.

Zur effizienten Regelung von sensiblen Verbrennungsprozessen und Gasanwendungen in Mittelständischen Betrieben, wie auch für die Abrechnung des Energiegehalts der Brenngase über den Brennwert insbesondere auch vor dem Hintergrund zukünftiger Smart-Metering-Anwendungen wird der Bedarf einer Sensorik mit dem Potential zur eichfähigen massentauglichen Technik deutlich, die einerseits leistungsfähiger als einfache Gassensoren und andererseits erheblich kostengünstiger als derzeit am Markt verfügbare Geräte zur Analyse der Gasbeschaffenheit auf der Basis von etablierten chromatographischen und korrelativen Messverfahren für Großanlagen ist.

Zum Beispiel mittelständige Glas- und Keramik-Industrien sind hiervon in besonderer Weise betroffen. Mit ihren sehr empfindlichen Produktionsprozessen sind sie darauf angewiesen, dass eine Ofentemperatur sicher konstant gehalten wird. Bei wechselnder Gasbeschaffenheit ist dies nicht möglich. Hier müssen die Unternehmen bisher in sehr teure Analysetechnik für Echtzeitmessungen investieren. Diese können sie nur schwer an ihre Kunden weitergeben. Hier stellt das entwickelte Sensorsystem eine kostengünstigere Alternative dar.

7.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	umgesetzte Maßnahmen	Datum	Erläuterung
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1	1. Sitzung des PA	28.10.2014	Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten
2	2. Sitzung des PA	29.09.2015	Vorstellung der ersten erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens
B	Messen		
1	Messe HMI 2015	25.04.- 29.04.2015	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand der FS 1 (ZBT)
2	Messe Sensor+Test, Nürnberg	19/21 Mai 2015	Messe Demonstrator auf Stand von HS-VS
3	Innovationstag Mittelstand (BMW, AIF)	10./12 Mai 2016	Poster zu den laufenden Projektarbeiten
4	Messe E-World of Energy	11. Juni 2015	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand NRW, FS 3 (GWI) in Form von Broschüren, Poster
5	Messe HMI 2016	10.- 12. Feb 2015	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand NRW, FS 3 (GWI) in Form von Broschüren, Poster
6	Fachmesse GAT 2016, Essen	16.-18. Feb 2016	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand der FS 1 (ZBT), FS 2 (HS-VS)
		08.- 10. Nov 2016	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand DVGW, FS 3 (GWI)
C	akademische Lehre		
1	studentische Hilfskräfte	laufend	
D	Konferenzen und Workshops		
1	Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	06/07.2014	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster
2	Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	19.05.2015	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster

3	Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	21.06.2016	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster
---	--------------------------------------	------------	---

G Berichte

1	Zwischenbericht	24.02.2015	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2014/15
2	Zwischenbericht	25.02.2016	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2015/16

geplante Maßnahmen	Datum	Erläuterung
---------------------------	--------------	--------------------

D Konferenzen und Workshops

1	Gasfachliche Aussprachtagung DVGW-TK Gasmessung	2017	Information an technische Komitees mit Informationstransport in die Unternehmen, Regelwerksumgebung
---	--	------	---

wissenschaftliche Publikationen in anwendungsnahen Medien

1	Internetseiten der Forschungsstellen	in Vorbereitung	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
2	Veröffentlichung in der Fachzeitschrift energie wasser praxis	in Vorbereitung	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse

Der Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurde wie geplant umgesetzt.

7.2.1 Zusammenstellung aller vorhabensbezogener Veröffentlichungen

Journalpublikationen:

gaswärme international, 1-2015, S. 36-58; Tätigkeitsbericht 2014 des Gas- und Wärme-Instituts Essen e. V., Rolf Albus, Klaus Görner, Michael Radzuweit

gaswärme international, 1-2016, S. 79-98; Tätigkeitsbericht 2015 des Gas- und Wärme-Instituts Essen e. V., Rolf Albus, Klaus Görner

Workshops:

9. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz, Duisburg, Deutschland, 21. Juni 2016, Duisburg

8 FÖRDERUNGSHINWEIS

Das Forschungsvorhaben IGF 18002 N „Entwicklung eines integrierten Sensorsystems, das mittels thermischer Messprinzipien bei variablen Zusammensetzungen die Gasbeschaffenheit von Brenngasen bestimmt“ (Laufzeit 01.01.2014 - 30.09.2016) wurde im Programm zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über die AiF finanziert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **Mason, E.A., u. S.C. Saxena.** Phys. Fluids 1. (1958), 361.
- [2] **K. Stephan, H. D. Baehr.** Wärme- und Stoffübertragung. 6. neu bearbeitete Auflage ed Springer-Verlag. 2008.
- [3] **Hahne, E.** Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung. 3. überarbeitete Auflage ed Oldenbourg. 2000.
- [4] **VDI.** VDI Wärmeatlas. 10., bearb. u. erw. Auflage ed Springer-Verlag. 2006.
- [5] —. DVGW Arbeitsblatt G 260 "Gasbeschaffenheit". Technische Regel. 03/2013.
- [6] —. DIN 51624 "Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und Prüfverfahren". 02/2008.
- [7] —. DVGW-Arbeitsblatt G 262 "Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung", Technische Regel. 11/2011.
- [8] —. DIN 51857 "Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase - Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dicht und Wobbe-Index von Gasen und Gasgemischen". 03/1997.
- [9] —. DIN 51622 "Flüssiggase; Propan, Propen, Butan, Buten und deren Gemische, Anforderungen". 12/1985.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Skizze fürs Funktionsprinzip eines Sensors zur thermischen Gasanalyse (HS-VS).....	8
Abbildung 2: Fließschema in der thermischen Gasanalyse.....	9
Abbildung 3: Fließschema mit der zusätzlichen Berechnungsfunktion für den λ -Wert	9
Abbildung 4: Skizze des Messsystems und die Anregung- und Antwortkurven	10
Abbildung 5: Kopie aus der Veröffentlichung von Mason und Saxena [1].....	11
Abbildung 6: Screenshot der Steueroberfläche für die MFC (links) und MFC für Methan, Stickstoff, Propan, Kohlendioxid, Ethan (rechts)	12
Abbildung 7: Screenshot eines Excel-Files zur Vorbereitung der mathematischen Signal-Analyse	13
Abbildung 8: Schematische Darstellung von der Fourier-Analyse	19
Abbildung 9: Mikroskop-Aufnahme des realisierten Mikrodraht-Chips (links), einen REM Bild der Strukturen (rechts).....	24
Abbildung 10: Wichtigste Prozessschritte zur Herstellung der Mikrodrahtchips	24
Abbildung 11: Thermischer Gas-Sensor – Detail einer Micro-Brücke, REM	25
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grundprinzipien	25
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Wärmetransport beim Mikrodrahtchip.	26
Abbildung 14: Rohdaten einer Messung mit sinusförmiger Heizleistung in CO ₂ und N ₂ mit dem HS-VS Messplatz.	27
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Messadapters.....	28
Abbildung 16: Explosionsdarstellung und Querschnitt des Sensor-Moduls für die messtechnische Charakterisierung am physikalischen Gas-Messplatz des HS-VS.....	28
Abbildung 17: Sensor-Modul und der miniaturisierte Mess-Adapter zur Daten-Akquisition am Gas- Messplatz des HS-VS	29
Abbildung 18: Gehäuse-Design für die Integration und elektrische Kontaktierung des MEMS-Sensors im Sensor-Modul und Montage auf dem Messrohr	30
Abbildung 19: Fotos der Montage des thermischen MEMS Sensors auf Leiterplatte neben dem Drucksensor (links) – Detail: Schutz der elektrischen Kontaktierungen des Chips auf der Leiterplatte durch Glob Top (rechts)	30
Abbildung 20: Foto des realisierten Aufbaus	31
Abbildung 21: Schematische Darstellung des Gesamtsystems (ohne Gehäusedeckel und Display)	31
Abbildung 22: Darstellung des System-Aufbaus ohne Gehäusedeckel und Display (links) und des Gesamtsystems (rechts).....	31
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Gasmisch-Messplatzes	33
Abbildung 24: Gasmisch-Messplatz mit seinen wesentlichen Komponenten	33
Abbildung 25: Screenshot eines Excel-Files zur Vorbereitung der mathematischen Signal-Analyse bei ZBT	34
Abbildung 26: Drahtgeometrie. a) Gesamtansicht, b) Wärmehaushalt in einem Drahtelement dx	36
Abbildung 27: Temperaturverlauf entlang eines 1500 μ m langen Drahtes in Vakuum (durchgezogene Linie), Stickstoff (gestrichelte Linie), und Helium (gepunktete Linie). Heizstrom I = 0.5 mA	40
Abbildung 28: Darstellung der Phasenverschiebungen	43
Abbildung 29: Querempfindlichkeit der Phasen-Verschiebung D2-D1 gegenüber Druck über unterschiedliche Temperaturen in Luft	44
Abbildung 30: Darstellung des Sensorsignals für Phase und Amplitude über der Frequenz bei Messung in CO ₂ . Die Phase geht in Sättigung, die Amplitude sinkt gegen Null	45
Abbildung 31: Transportfähiger Messstand zur Charakterisierung von Gasmischen	46
Abbildung 32: Phasen-Signal in Abhängigkeit der Stickstoff-Konzentration in Methan (23.02.15 am ZBT)	47
Abbildung 33: Sensorsignale für Phase und Amplitude bei verschiedenen Brenngas-Gemischen	47

Abbildung 34: Sensorsignale für Phase und Amplitude bei Methan-Gemischen mit Anteilen von (2,...,10) Vol. % weiterer Gaskomponenten.....	48
Abbildung 35: geöffnetes System mit Blick auf die realisierte integrierte Elektronik	48
Abbildung 36: Software-Oberfläche.....	49
Abbildung 37: Matrix der Messdaten einer Variation aus Gas-Konzentration von (0...5) vol. % CO ₂ in Stickstoff	50
Abbildung 38: Das System	52
Abbildung 39: Bandbreiten für L-und H-Gase nach dem DVGW Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“ [5]	54
Abbildung 40: Schwankungsbereich LNG (Probenquerschnitt) (Quelle: GWI)	55
Abbildung 41: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für die untersuchten Gase (Quelle: GWI)	58
Abbildung 42: Temperaturleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; p= 1013 mbar (Quelle: GWI)	59
Abbildung 43: Temperaturleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit des Druckes; T= 20 °C (Quelle: GWI)	59
Abbildung 44: Dichte der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; p= 1013 mbar (Quelle: GWI).....	60
Abbildung 45: Dichte der Test-Gase in Abhängigkeit des Druckes; T= 20 °C (Quelle: GWI)	60
Abbildung 46: Wärmeleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; p= 1013 mbar (Quelle: GWI)	61
Abbildung 47: Isobare Wärmekapazität der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; p= 1013 mbar (Quelle: GWI)	61
Abbildung 48: Dynamische Viskosität der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; p= 1013 mbar (Quelle: GWI)	62
Abbildung 49: Ansicht des Versuchsstands, (Quelle: GWI).....	63
Abbildung 50: Versuchsstandsschema sowie Sensorprototyp und Sensoranzeige (Quelle: GWI).....	63
Abbildung 51: Mit Methan aufgenommene Messdaten von Detektor 1 bei verschiedenen Luftdrücken (Quelle: GWI)	65
Abbildung 52: ScreenShot der Detektor-Signale bei der Messung von Methan bei verschiedenen Drücken	66
Abbildung 53: Phasenverschiebung D1 von Methan-Gemischen sowie Methan, Ethan und Propan (Quelle: GWI)	67
Abbildung 54: Mit Methan-Gemischen am ZBT gemessene Daten von Detektor 1, Detektor 2, der Summe aus D1+D2 und der Differenz D2-D1 (Quelle: GWI).....	68
Abbildung 55: Messdaten von Detektor 1 mit GWI-Test-Gasen sowie N ₂ und CO ₂ (Quelle: GWI).....	69
Abbildung 56: Mit GWI-Test-Gasen gemessene Phasenverschiebungen (Quelle: GWI)	70
Abbildung 57: Darstellung der Mittelwerte von Detektor 1, der Temperaturleitfähigkeit und Brennwerte der GWI-Test-Gase (Quelle: GWI).....	70
Abbildung 58: Methan-CO ₂ -Gemische: Messdaten von Detektor 1 (Quelle: GWI)	72
Abbildung 59: Phasenverschiebung D1 eines Gasgemisches aus 92 % Methan und 8 % CO ₂ , (Quelle: GWI)	72
Abbildung 60: Lage der Test-Gas-Brennwerte innerhalb der Grenzen für Erdgase H des Arbeitsblattes G 260.....	73
Abbildung 61: Phasenverschiebungen von Methan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	74
Abbildung 62: Phasenverschiebungen des Aufbereiteten Biogases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	74
Abbildung 63: Phasenverschiebungen des Erdgas H Nordsee in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	75

Abbildung 64: Phasenverschiebungen des LNG 2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	75
Abbildung 65: Phasenverschiebungen des Libyen Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	76
Abbildung 66: Phasenverschiebungen des RWE Süd-Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	76
Abbildung 67: Phasenverschiebungen des Konditionierten Biogases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	77
Abbildung 68: Phasenverschiebung D1 von 4 Gasen in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen	77
Abbildung 69: Phasenverschiebung D2 von 4 Test-Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ..	78
Abbildung 70: Summe und Differenz von D1 und D2 von 4 Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur	78
Abbildung 71: Phasenverschiebung D1 verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C	79
Abbildung 72: Dichte verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C	79
Abbildung 73: Temperaturleitfähigkeit verschiedener Brenngase in Abhängigkeit vom Druck bei 16 und 28 °C	80
Abbildung 74: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH ₄ +C ₂ H ₆ -Mischungsverhältnisses	81
Abbildung 75: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH ₄ +CO ₂ -Mischungsverhältnisses	81
Abbildung 76: Brennwert, Dichte, Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit des CH ₄ +H ₂ -Mischungsverhältnisses	82
Abbildung 77: Phasenverschiebungen des Methan/H ₂ -Gemisches in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Quelle: GWI)	83
Abbildung 78: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Temperatur (Quelle: GWI)	83
Abbildung 79: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Temperatur (Quelle: GWI)	84
Abbildung 80: Korrelationsfunktion zur Bestimmung des normierten Brennwertes als Funktion des normierten Sensorsignals D1,n*	86
Abbildung 81: Korrelationsfunktion zur Bestimmung des normierten Brennwertes als Funktion des normierten Sensorsignals D2,n*	87
Abbildung 82: Darstellung der Abweichung von D1,n (links) und D2,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Brennwertbestimmung für die verschiedenen Gase	87
Abbildung 83: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks bei 16 °C (links) und 28 °C (rechts)	88
Abbildung 84: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit des Gasdrucks bei 16 °C (links) und 28 °C (rechts)	88
Abbildung 85: Amplituden-Signal D1-Uss in Abhängigkeit der Temperatur bei 1016 mbar (links) und 1116 mbar (rechts)	89
Abbildung 86: Amplituden-Signal D2-Uss in Abhängigkeit der Temperatur bei 1016 mbar (links) und 1116 mbar (rechts)	89
Abbildung 87: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs D1-Uss,n	91
Abbildung 88: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs D2-Uss,n	91
Abbildung 89: Darstellung der Abweichung von D1,Uss,n (links) und D2,Uss,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung für die verschiedenen Gase	92

Abbildung 90: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Temperaturleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs D1-Uss,n	93
Abbildung 91: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Temperaturleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensor-Amplituden-Outputs D2-Uss,n	93
Abbildung 92: Darstellung der Abweichung von D1,Uss,n (links) und D2,Uss,n (rechts) zwischen Messung und Berechnung der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung für die verschiedenen Gase	94

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	6
Tabelle 2: Gasbeschaffenheiten und Kennwerte verschiedener H-Gase in Deutschland sowie LNG-Gase und Biogase [Open Grid Europe]	56
Tabelle 3: Zusammensetzungen und brenntechnische Daten der Test-Gase.....	57
Tabelle 4: Zusammensetzungen, brenntechnische Daten und Stoffwerte von Methan-Gemischen sowie Methan, Ethan und Propan.....	67
Tabelle 5: Zusammensetzungen und brenntechnische Daten der Methan-Kohlendioxidgemische	71