

Schlussbericht vom 30.09.22

zu IGF-Vorhaben Nr. 46 EWN

Thema

Erweiterung eines integrierten Sensorsystems, das mittels thermischer Messprinzipien bei variablen Zusammensetzungen die Gasbeschaffenheit sowie die Dichte von Brenngasen bestimmt. –SmartGas–

Berichtszeitraum

01.07.2019 – 31.03.2022

Forschungsvereinigung

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. - GWI

Forschungseinrichtungen

FS 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Duisburg - ZBT

FS 2: Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft e.V.,
Villingen-Schwenningen – HS

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



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1 Zusammenfassung

Durch die Liberalisierung des deutschen Erdgasmarktes und durch aktuell zu erwartende LNG-Einspeisungen sowie Gase aus erneuerbaren Quellen (z. B. grüner Wasserstoff, Biogas) in das deutsche Erdgasnetz findet eine stetige Diversifizierung der Bezugsquellen der deutschen Erdgasversorgung statt. Für viele Standorte, insbesondere in Deutschland, ist dies eine neue und schwierige Situation, speziell für das produzierende Gewerbe und Teile des industriellen Sektors.

Die Glas- und Keramikindustrie mit ihren sehr empfindlichen Produktionsprozessen ist hiervon in besonderer Weise betroffen, aber auch bei anderen Erdgasanwendungen im Mobilitäts- und Energiesektor ist die wechselnde Gasbeschaffenheit und deren Erfassung von großer Bedeutung, um die Energieeffizienz zu gewährleisten und die Emissionsgrenzwerte einzuhalten.

Deshalb haben die Forschungsstellen „Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH“ (ZBT), „Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft e.V.“ (HS) und „Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.“ (GWI) 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 und die Dichte bestimmt. Die Untersuchungen wurden zum Teil an dem im Projekt „Fuel Power Sens“ entwickelten „Brenngas-Sensor“ fortgeführt und anschließend mit dem neu entwickelten „SmartGas-Sensor“ mit besonderem Augenmerk auf die Hinzugabe von Wasserstoff getestet.

Basierend auf den Brenngas-Sensor aus dem Vorgängerprojekt hat Hahn-Schickard den thermischen SmartGas-Sensor entwickelt mit dem Ziel, Gase in einem weiten Messbereich zwischen den extremen Gasen Wasserstoff bis Kohlendioxid erkennen zu können. Hierfür sind Korrelationen zur Bestimmung der Gasdichte und der Wärmekapazität erforderlich. Der SmartGas-Sensor beinhaltet unter anderem einen CO₂-Sensor, eine PSoC5-Elektronik und ein Touch-Display.

Mit dem Konzept der PSoC5-Elektronik ist es gelungen, den thermischen Gassensor über einen weiten Messbereich zwischen den extremen Gasen Wasserstoff und Kohlendioxid betreiben zu können. Eine Nachjustierung der Heizleistung wie beim System des Vorgängerprojektes ist nicht mehr notwendig. Es stellte sich jedoch heraus, dass die im PSoC5 enthaltenen Schaltungsblöcke weder in Geschwindigkeit noch AD-Auflösung ausreichend sind, so dass in Zukunft doch auf einen externen AD-Wandler-Baustein gesetzt werden sollte. Die Phasenlage könnte dann über die Methode der IQ-Modulation bestimmt werden, so dass die Elektronik-Beschaltung des thermischen Sensors dem Elektronik-Konzept für mechanische Schwinger gleichen würde.

Die vom GWI getesteten Gase 90 % CH₄/10 % H₂, 70 % CH₄/30 % H₂ und 50 % CH₄/50 % H₂ liegen nicht auf der erwarteten Regressionslinie für die Bestimmung der Wärmekapazität. Wasserstoff als „extremes Gas“ beeinflusst in der aktuellen Beschaltung die vom Heizer abgegebene Leistung. Zur exakten Messung der Wärmekapazität sollte entweder die vom

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Heizer abgegebene Energie oder die Heizer-Temperatur konstant gehalten werden: Das ist derzeit nicht auf der Demonstrator-Elektronik realisiert.

Die Gas-Dichte lässt sich mit dem thermischen Sensor nur für ausgesuchte zueinander passende Gasgemische korrelieren. Leider waren die Messergebnisse mit dem 4-Finger Sensor der AMG-te gegenüber den Referenz-Gasgemischen nicht empfindlich genug, sonst könnte wie im Projekt geplant mit einem zweiten physikalischen Messprinzip – der Bestimmung der Gas-Viskosität in Beziehung zur Resonanzgüte der Schwinger – die Gas-Dichte ermittelt werden.

Das Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) hatte die Aufgabe, einen Algorithmus und eine Korrelationsanalyse durchzuführen. An einem eigens dafür aufgebauten Teststand erfolgten Messungen mit Gasgemischen mit 5 unterschiedlichen Gaskomponenten (Wasserstoff, Propan, Methan, Kohlendioxid und Stickstoff) nach statistischer Versuchsplanung. Aufbauend auf einer analytischen Betrachtung der dominierenden Wärmeübertragungsmechanismen des Sensors wurde eine eindimensionale (1-D) Berechnung erstellt. Diese wiederum war Grundlage für die CFD-Simulationen.

Es wurden Korrelationen zwischen der Gaszusammensetzung, thermodynamischer Größen, dem Phasenversatz und der Amplitudendifferenz ermittelt. Für den neu entwickelten Sensor wurde ein Zusammenhang zwischen Phase, Amplitude und Wärmeleitfähigkeit sowie der Wärmekapazität gefunden. Die Gasanteile, bis auf den Anteil von Wasserstoff, scheinen hingegen keine direkte Korrelation mit den Messwerten aufzuweisen. Bedingt durch diese fehlenden Korrelationen und die starke Querempfindlichkeit des Gassensors auf die unterschiedlichen Gaskomponenten, besonders von Methan und Stickstoff, konnte die „Entwicklung des Algorithmus aus den Sensordaten zum Rückschluss auf das Gasgemisch“ innerhalb der Projektlaufzeit nicht vollständig abgeschlossen werden.

Das GWI hat Recherchen über neue auf dem Markt befindliche Gasbeschaffungsgeräte durchgeführt sowie fünf verschiedene Messgeräte mit den Test-Gasen und teilweise auch mit Wasserstoff/Methan-Gemischen beaufschlagt und untersucht. Für die verschiedenen Erdgas H Testgase sowie den Methan/Wasserstoff-Gasgemischen in einer Vielzahl verschiedener Konzentrationen wurden die Gaskennwerte Dichte, relative Dichte, Brennwert, Heizwert, Mindestluftbedarf sowie auch die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, die Viskosität und die spezifische Wärmekapazität berechnet. Diese Werte galten als Vergleichsgrundlage mit den korrelierten Werten der Sensor-Systeme. Während der Entwicklung des neuen Sensor-Systems von Hahn-Schickard hat das GWI die Korrelationsfunktionen in das Messprogramm implementiert und den „Brenngas-Sensor“ aus dem Vorgängerprojekt mit den Test-Gasen getestet. Es ergaben sich Abweichungen von maximal $\pm 1,5\%$ zwischen Messwert und berechnetem Wert.

Weiterhin hat das GWI für die Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH_4+H_2 -Mischungen eine Möglichkeit zur korrelativen Berechnung dieser Kennwerte von Methan/Wasserstoffmischungen entwickelt. Für diese Versuche wurden Gasgemische bis zu 30 Vol.-% Wasserstoff zu Methan gemischt und zwar in Abstufungen von 2,5 %-Schritten. Diese Gasgemische wurden bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen untersucht. Es stellte sich heraus, dass für die Auswertung nur die Phasenverschiebung D_2 sowie die Amplitude $D_{2\text{USS}}$ geeignet waren, die D_1 und $D_{1\text{USS}}$ -Werte waren aufgrund des geringeren Abstands des Sensordrahtes zum Heizer zu unregelmäßig. Die Gleichungen für die

Gaskennwerte wurden im LabView-Programm implementiert und die Anwendbarkeit der Funktionen verifiziert.

Der neu entwickelte SmartGas-Sensor wurde mit den Test-Gasen sowie Methan/Wasserstoffgemischen mit 10, 30, und 50 Vol.-% H₂ sowie 100 Vol.-% Wasserstoff bei einer Druck- und Temperatureinstellung getestet. Mithilfe der gewonnenen Daten lassen sich erste Funktionen für den Brennwert, die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte, die isobare Wärmekapazität sowie dem Produkt aus Wärmekapazität und Dichte herleiten. Mit dem SmartGas-Sensor wurden verschiedene Gasvolumenströme mit Einzelgasen sowie Gasgemische getestet.

Abschließende Bewertung: Die Projektziele konnten zu 85 % erreicht werden.

Inhalt

| | |
|--|----|
| Thema | 1 |
| Berichtszeitraum | 1 |
| Forschungsvereinigung | 1 |
| Forschungseinrichtungen | 1 |
| 1 Zusammenfassung..... | 2 |
| 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung und Forschungsziel. | 8 |
| 2.1 Hintergründe für das Vorhaben und Ausgangssituation..... | 8 |
| 2.2 Stand der Forschung und Entwicklung..... | 10 |
| 2.3 Forschungsziel..... | 13 |
| 2.3.1 Arbeitsplan der Forschungsstellen..... | 13 |
| 2.4 Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse..... | 13 |
| 3 Ergebnisse des ZBT..... | 15 |
| 3.1 AP 1.1: Analytische Untersuchung der Dimensionsauslegung..... | 15 |
| 3.2 AP 1.2: Entwicklung eines schnellen kombinierten Analyseverfahrens zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei kleinen Durchflüssen..... | 25 |
| 3.3 AP 1.3: Nachweis-Versuch zur Gültigkeit der Wärmeleitfähigkeit-Mischregel für 5 Komponenten im Gas..... | 26 |
| 3.4 AP 1.4: Implementierung des Algorithmus ins Messsystem..... | 29 |
| 3.5 AP 1.5: Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem Messsystem..... | 35 |
| 3.6 AP 1.6: Überprüfung des Messgerätes mit Echtgas unter Zudosierung von H ₂ | 36 |
| 3.7 Zusammenfassung der Arbeiten am ZBT..... | 36 |
| 4 Ergebnisse von Hahn-Schickard..... | 37 |
| 4.1 Evaluierung von Sensoren: Bestimmung der Gaskonzentration..... | 37 |
| 4.2 Optimierter thermischer Gas-Sensor..... | 44 |
| 4.2.1 Der Sensor Chip..... | 44 |
| 4.2.2 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit..... | 45 |
| 4.3 Weiterentwicklung der System-Elektronik..... | 52 |
| 4.4 Charakterisierung mit inerten Gasen: Konzentrationen und Durchfluss..... | 56 |
| 4.4.1 Korrektur der Quereffekte aus Druck, Temperatur mit PC-Datenanalysetools. | 60 |
| 4.4.2 Implementierung der Zusammenhänge in die Messplatz- und Kalibrier-Software (LabView)..... | 61 |
| 4.5 Design und Herstellung des Messgerätes..... | 67 |
| 4.5.1 Der Aufbau des SmartGas-Demonstrators..... | 69 |
| 4.5.2 Messungen im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch..... | 74 |
| 4.6 System-Optimierung entsprechend der Zuarbeit von GWI und ZBT..... | 76 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.7 | Zusammenfassung der Arbeiten von Hahn-Schickard | 94 |
| 5 | Darstellung der Arbeiten am GWI | 95 |
| 5.1 | Gasbeschaffenheiten von Erdgasen in Deutschland | 95 |
| 5.2 | Literaturrecherche zu Gasbeschaffenheitsmessgeräten | 95 |
| 5.2.1 | Kalorimetrische Messgeräte | 96 |
| 5.2.2 | Korrelative Gasbeschaffenheitsmessgeräte | 97 |
| 5.2.3 | Prozessgaschromatographen..... | 100 |
| 5.2.4 | Bewertung verschiedener Messkonzepte zur Gasbeschaffenheitsmessung.. | 101 |
| 5.3 | Test-Gase der experimentellen Sensoruntersuchungen am GWI | 104 |
| 5.4 | Versuchsstand für die Sensoruntersuchung | 110 |
| 5.4.1 | Gasmischanlage | 111 |
| 5.5 | Gasbeschaffenheitsmessungen mit handelsüblichen Messgeräten | 112 |
| 5.5.1 | Messgerät A | 112 |
| 5.5.2 | Messgerät B | 113 |
| 5.5.3 | Messgerät C..... | 118 |
| 5.5.4 | Messgerät D..... | 123 |
| 5.5.5 | Messgerät E | 129 |
| 5.6 | Implementierung der Korrelationsverfahren im BrennGas-Messprogramm | 136 |
| 5.6.1 | Korrelationsfunktion zur Dichtebestimmung | 142 |
| 5.7 | Einfluss von Wasserstoffkonzentrationen in Methan auf die Gaseigenschaften der Gasgemische..... | 147 |
| 5.7.1 | Vorschlag eines Berechnungsweges zur Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH ₄ +H ₂ -Mischungen..... | 153 |
| 5.8 | Test-Versuche mit dem SmartGas-Sensor | 161 |
| 5.8.1 | Temperaturleitfähigkeit..... | 162 |
| 5.8.2 | Brennwert und Mindestluftbedarf..... | 164 |
| 5.8.3 | Wärmeleitfähigkeit..... | 166 |
| 5.8.4 | Dichte..... | 170 |
| 5.8.5 | Wärmekapazität | 172 |
| 5.8.6 | Bestimmung der Dichte * Wärmekapazität | 175 |
| 5.9 | Zusammenfassung der Arbeiten am GWI..... | 176 |
| 6 | Projektplan und Verwendung der Zuwendung | 177 |
| 7 | Begründung beantragter und tatsächlicher Arbeiten nach Forschungsstellen..... | 180 |
| 7.1 | Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)..... | 181 |
| 7.2 | Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)..... | 181 |

| | |
|--|-----|
| 7.3 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS) | 181 |
| 7.4 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS) | 182 |
| 7.5 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 3 (GWI) | 182 |
| 7.6 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 3 (GWI) | 183 |
| 8 Nutzen der Forschungsergebnisse | 184 |
| 8.1 Wissenschaftliches und Wirtschaftliches Nutzen für die KMU | 184 |
| 8.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft | 185 |
| 9 Literaturverzeichnis | 188 |

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung und Forschungsziel

2.1 Hintergründe für das Vorhaben und Ausgangssituation

Der Erdgasmarkt befindet sich derzeit in einem tiefgreifenden Wandel: Durch die Energiewende und die unsichere Gasversorgung aufgrund des Krieges in der Ukraine wird sich die Problematik wechselnder Gasqualitäten in naher Zukunft weiterhin verstärken. Insbesondere wird sich zukünftig die Einbindung von Gasanteilen aus regenerativen Quellen, insbesondere für Wasserstoff aus der Elektrolyse mittels Strom aus Windkraft und Photovoltaik sowie LNG und Biogas in das bestehende Gasnetz erhöhen. Die Frage, welche Anforderungen ein Erdgas erfüllen muss, um sicher, effizient und schadstoffarm in einer Vielzahl gastechnischer Geräte und Anlagen in Haushalt, Gewerbe und Industrie verwendet werden zu können, ist von zentraler Bedeutung für den Energieträger Erdgas. Daher kommt dem entsprechenden Regelwerk, in Deutschland das DVGW-Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“ [1], eine Schlüsselrolle zu. In diesem Regelwerk wird die Gasbeschaffenheit im Wesentlichen anhand dreier charakteristischer Kenngrößen, der relativen Dichte d , dem Brennwert H_s und dem Wobbe-Index W_s , definiert. 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 2-1 zeigt die Regelwerksgrenzen nach DVGW G 260 sowie die Lage innerhalb dieser Grenzen einiger häufig in Deutschland verteilten Gase. Mit Hilfe dieser Kenngrößen werden zwei Bereiche aufgespannt, einer für verhältnismäßig niederkalorisches L- und einer für hochkalorisches H-Gas. Betreiber von Gasverteilnetzen sind verpflichtet sicherzustellen, dass das von ihnen verteilte Gas zu jedem Zeitpunkt an jeder Entnahmestelle in ihrem Netz die Kriterien der G 260 erfüllt.

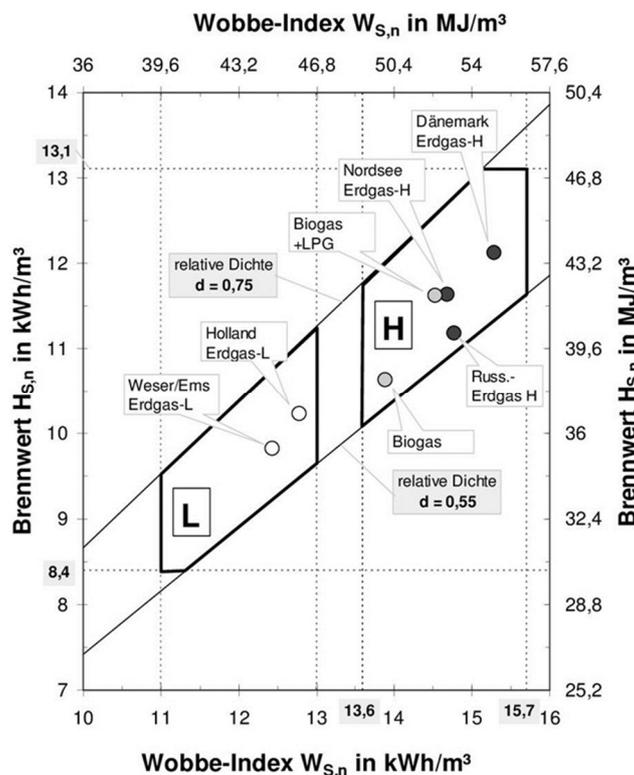


Abbildung 2-1: Bandbreiten für L- und H-Gase nach dem DVGW Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“ [1]

Im Rahmen eines internen Projektes der E.ON wurden Gasbeschaffenheiten an 50 Netzkoppelpunkten zwischen den eigenen Gasnetzen und den vorgelagerten Netzbetreibern über einen Zeitraum von 3,5 Jahren ausgewertet. Von 32 Stellen konnten Tagesmittelwerte und von 18 Stellen Stundenmittelwerte genutzt werden. Die Einzelwerte von Wobbe-Index und Brennwert sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

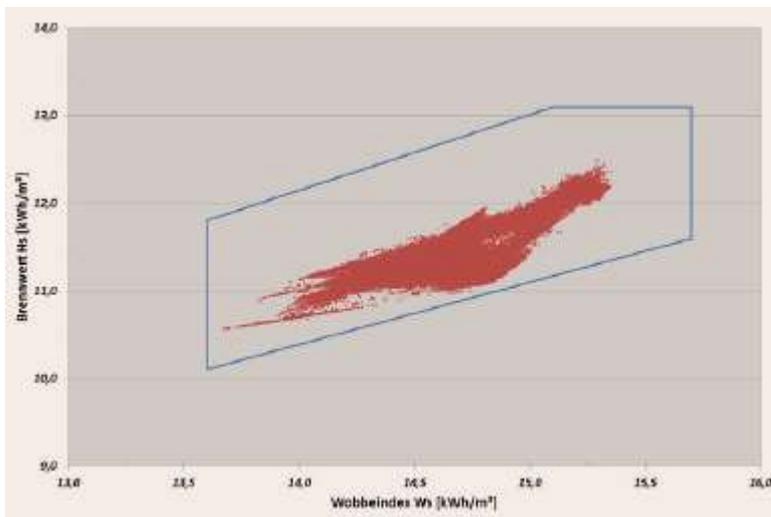


Abbildung 2-2: Brennwert und Wobbe-Index an 50 repräsentativen Einspeisepunkten in E.ON Verteilnetzen sowie die Grenzen der DVGW G260 (blaue Linie), [2]

Aber auch innerhalb der Grenzen der G 260 können je nach Einsatz des Erdgases bei bestimmten industriellen Gasanwendungen (z. B. Porzellan-Brennöfen, Glasschmelzöfen und Glasverarbeitungsanlagen, Wärmebehandlungsöfen mit Strahlheizrohren) Gasbeschaffenheitsänderungen auch Störungen in den Prozessabläufen bis hin zu Produktionsstörungen bewirken. Beispielsweise zeigt Abbildung 2-3 eine Messung der wesentlichen Erdgasbestandteile, die Ende 2011 in der Nähe von Leipzig über einen Zeitraum von mehr als drei Monaten mit einem Gaschromatographen (GC) an einer Glasschmelzwanne durchgeführt wurde [3]. Der Methananteil im Erdgas schwankte im Messzeitraum von einem Minimalwert von etwa 89 Vol.-% bis zu einem Maximum von 98 Vol.-%. Gleichzeitig fluktuierte der Anteil höherer Kohlenwasserstoffe erheblich. Zwar war das dargebotene Erdgas zu jedem Zeitpunkt konform zu DVGW G 260 [1], dennoch waren die Schwankungen in der Erdgasbeschaffenheit derart ausgeprägt, dass die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Anlagen durch ein installiertes Messgerät zur Bestimmung des Wobbe-Index mit nachgeschalteter Prozessregelung nicht mehr beherrschbar waren. Der Anlagenbetreiber sah sich gezwungen, trotz der hohen Kosten in eine detaillierte Online-Überwachung der Brenngaszusammensetzung mit Hilfe eines Gaschromatographen zu investieren.

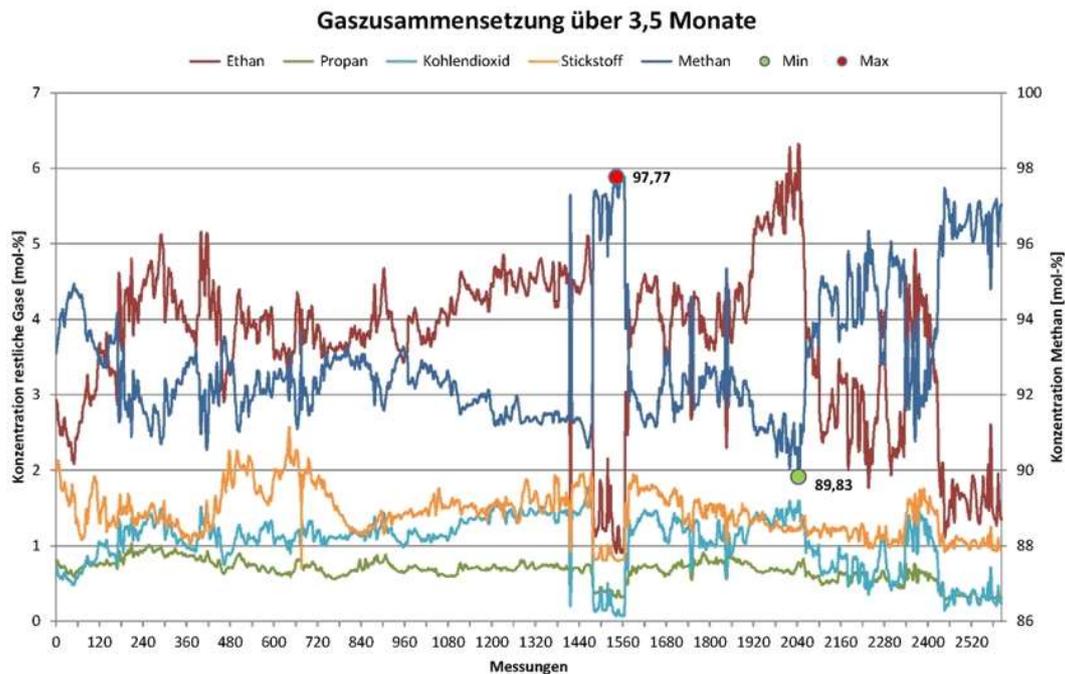


Abbildung 2-3: GC-Messung der Erdgaszusammensetzung an einer Thermoprozessanlage in der Nähe von Leipzig [4]

2.2 Stand der Forschung und Entwicklung

Eine der bisher umfangreichsten Studien zu den Auswirkungen von Gasbeschaffenheitsschwankungen auf industrielle Feuerungsprozesse wurde von 2011 bis 2013 von der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie und dem Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. im Auftrag des DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e. V. durchgeführt. Das ausführlich in [3] beschriebene DVGW-Forschungs-Projekt untersuchte neben dem Glasschmelzprozess noch eine Reihe weiterer industrieller Feuerungsprozesse in Bezug auf ihre Empfindlichkeit für Gasbeschaffenheitsschwankungen. Anhand der durchgeführten experimentellen und numerischen Untersuchungen, ausführlicher Literaturrecherchen und Diskussionen mit Betreibern von Thermoprozessanlagen wurde dabei eine Einschätzung getroffen, welche Prozesse und Branchen in welchem Ausmaß von fluktuierenden Brenngaseigenschaften betroffen sind und in welcher Weise sich diese auf den Fertigungsprozess auswirken können. Eine graphische Aufbereitung in Form einer Ampel-Darstellung ist in Abbildung 2-4 zu sehen.

Für die Anpassung industrieller Gasverbrauchseinrichtungen an fluktuierende Erdgase sind die Änderungen wichtiger Erdgaskennwerte zu beachten. Dies betrifft aus anwendungstechnischer Sicht insbesondere Heizwert, Wobbe-Index, Verbrennungsluftbedarf, Dichte und Methanzahl. Bei Methanzahlen unterhalb der Auslegung des Gasmotors sind Maßnahmen gegen Motorschädigung erforderlich.

Auf der politischen Ebene führen das „unbundling“ von Netzbetrieb und Gasversorgung sowie die angestrebte europäische Harmonisierung von nationalen Gasbeschaffenheitsregelwerken zu Veränderungen auch und gerade für die industrielle Nutzung von Erdgas. Die chemische Zusammensetzung des Erdgases und damit seine Verbrennungseigenschaften werden in Zukunft größeren zeitlichen Schwankungen unterworfen sein als bisher; dies wird

Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess, den Prozess-Wirkungsgrad, die Produktqualität und die Emissionen der entsprechenden Thermoprozessanlagen haben.

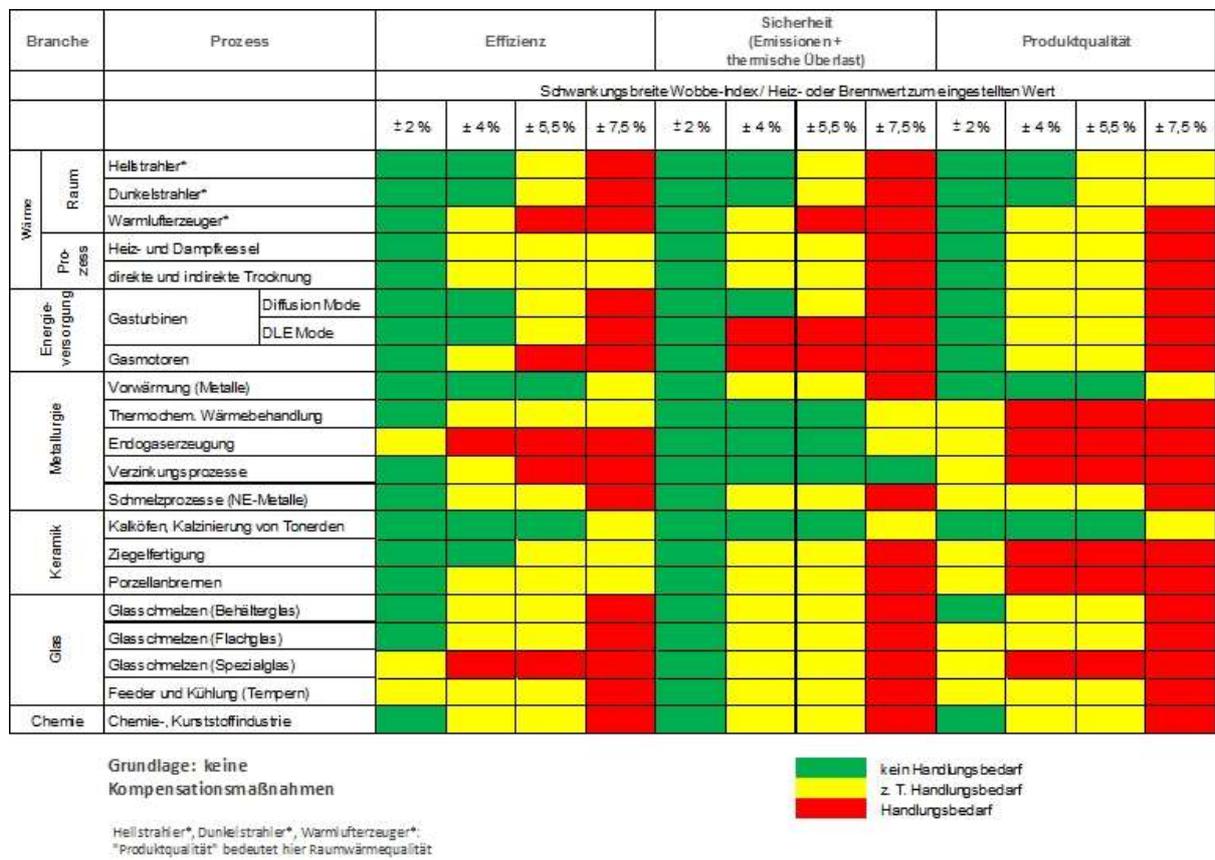


Abbildung 2-4: Empfindlichkeiten verschiedener Endverbrauchstechnologien in Bezug auf unterschiedliche Gasbeschaffenheitsschwankungsbreiten [5]

Die deutsche Glasindustrie ist in besonderer Weise von dieser Entwicklung hin zu variableren Gaszusammensetzungen betroffen. Sie deckt etwa 90 % ihres Endenergiebedarfs an fossilen Brennstoffen mit Erdgas. Während des Glasherstellungsprozesses werden, abhängig vom Endprodukt, verschiedene Prozessschritte durchlaufen, die mit unterschiedlichen Verbrennungskonzepten (nicht-vorgemischte oder vorgemischte Verbrennung) arbeiten, um die jeweiligen Anforderungen des Arbeitsschrittes (z. B. Bereitstellung der zum Schmelzen der Rohstoffe nötigen Energie, kontrollierte thermische Homogenisierung der Glasschmelze im Feederbereich, definierte Temperatur- und Zeitkurven im Kühllofen zum Spannungsabbau) zu realisieren. Die verschiedenen Produktionsschritte in der Glasherstellung sind in hohem Maße von kontrollierbaren Betriebsbedingungen abhängig, um optimale Produktqualität und energetische Effizienz bei gleichzeitig niedrigen Schadstoffemissionen (im wesentlichen CO, SO_x und NO_x) zu gewährleisten.

Selbst geringfügige Veränderungen der Ofenraumtemperaturen oder -atmosphären können zu Produktionsausschuss, höherem Brenngasverbrauch, Verkürzung der Anlagenlebensdauer oder auch erhöhtem Schadstoffausstoß führen. Schnell schwankende Erdgaszusammensetzungen und damit variierende Verbrennungseigenschaften können

daher zu erheblichen Problemen in der Prozesssteuerung führen. Die zurzeit angewandten Prozessregelungsstrategien, die im Allgemeinen eine zeitlich konstante Erdgaszusammensetzung voraussetzen, sind nicht mehr geeignet, um optimale Prozessbedingungen und damit die gewohnte und auch vom Markt geforderte Produktqualität bei geringem Brenngasverbrauch und niedrigen Schadstoffemissionen sicherzustellen. In einer repräsentativen Umfrage [6] der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e. V. (HVG) bestätigten etwa 75 % der teilnehmenden Unternehmen (das entspricht etwa 90 % der deutschen Glasproduktion), bereits Produktionsprobleme verschiedenster Art aufgrund von Gasbeschaffenheitsschwankungen erlebt zu haben.

In einem in den Jahren 2015 bis 2018 durchgeführten Projekt „GasQualitaetGlas (Erarbeitung von Kompensationsstrategien für die Glasindustrie zur Optimierung der Energieeffizienz)“ wurden die problematischen Auswirkungen der Gasbeschaffenheitsschwankungen insbesondere bei der Glasherstellung detailliert untersucht und Lösungen für die Glasindustrie erarbeitet. In diesem Projekt wurden die Handlungsempfehlungen in den beiden folgenden Aussagen zusammengefasst, sie sind auch auf andere Industriebranchen übertragbar: Zur Kompensation von Gasbeschaffenheitsschwankungen ist es notwendig, die anliegende Gasbeschaffenheit (mindestens den Heizwert) (eigenes Messgerät oder Online-Daten des Netzbetreibers) in annähernder Echtzeit zu ermitteln und die separate Erfassung und Regelung von (Brenn)Gas- und Oxidator(Luft)strömen zu realisieren. [7]

2.3 Forschungsziel

2.3.1 Arbeitsplan der Forschungsstellen

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 der drei Forschungsstellen dargestellt:

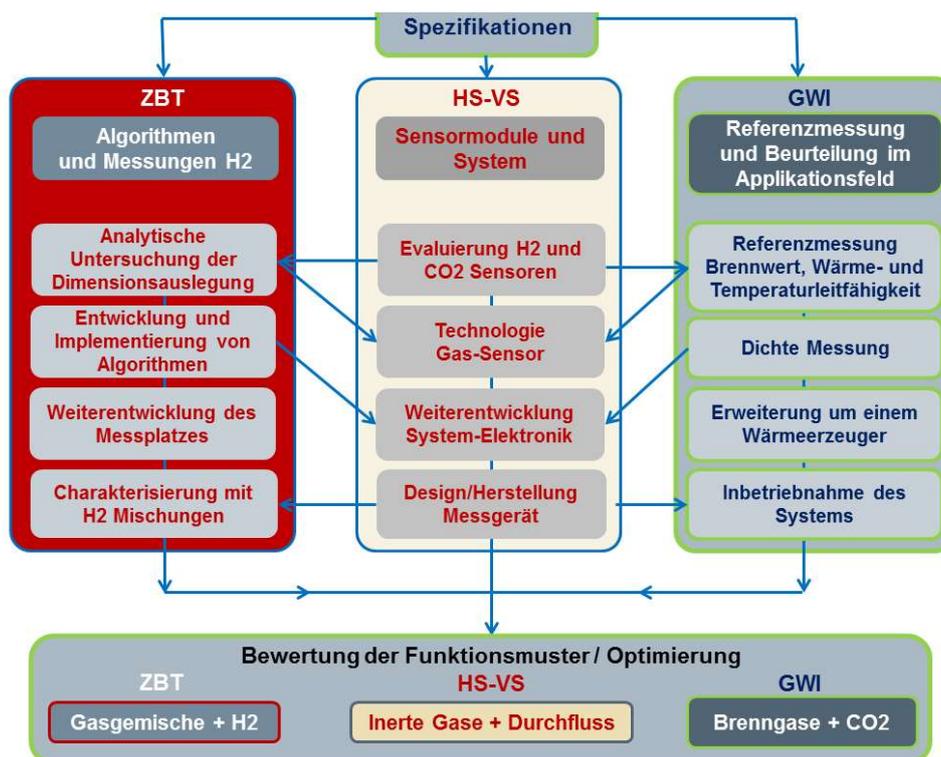


Abbildung 2-5: Arbeitsplan der 3 Forschungsstellen

2.4 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 sowie die Dichte 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 2-1 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, sind in Kapitel 6 angegeben.

Tabelle 2-1: Zielsetzung gemäß Forschungsantrag

| | Zielsetzung erreicht? |
|--|-----------------------|
| ZBT: | |
| AP 1.1: Analytische Untersuchung der Dimensionsauslegung | ja |
| AP 1.2: Entwicklung eines schnellen kombinierten Analyseverfahrens zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei kleinen Durchflüssen - | ja |
| AP 1.3: Nachweis-Versuch zur Gültigkeit der Wärmeleitfähigkeit-Mischregel für 5 Komponenten im Gas | zum Teil |
| AP 1.4: Implementierung des Algorithmus ins Messsystem | zum Teil |
| AP 1.5: Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem Messsystem | zum Teil |
| AP 1.6: Überprüfung des Messgerätes mit Echtgas unter Zudosierung von H ₂ - Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem System | nein |
| HS-VS: | |
| AP 2.1: Recherche und Evaluierung verfügbarer H ₂ , CO ₂ und Dichte-Sensoren | ja |
| AP 2.2: Design und Technologie-Durchlauf eines optimierten thermischen Gas-Sensors | ja |
| AP 2.3: Weiterentwicklung der System-Elektronik | ja |
| AP 2.4: Charakterisierung mit inerten Gasen: Konzentrationen und Durchfluss | ja |
| AP 2.5: Design und Herstellung des Messgerätes | ja |
| AP 2.6: System-Optimierung entsprechend der Zuarbeit von GWI und ZBT | nein |
| GWI: | |
| AP 3.1: Spezifikationsphase | ja |
| AP 3.2: Referenzmessungen der Gaseigenschaften | ja |
| AP 3.3: Referenzmessung zur Dichtebestimmung | ja |
| AP 3.4: Erweiterung der Versuche um einen Wärmeerzeuger | nein |
| AP 3.5: Inbetriebnahme des Systems | zum Teil |
| AP 3.6: Bewertung des Funktionsmusters | zum Teil |

Die Forschungsinstitute stellen ihre Ergebnisse jeweils nacheinander dar.

3 Ergebnisse des ZBT

3.1 AP 1.1: Analytische Untersuchung der Dimensionsauslegung

Analytische Betrachtung der dominierenden Wärmeübertragungsmechanismen des Sensors

Die Wärmeübertragung ist der Energietransport infolge eines Temperaturgradienten vom Bereich mit höheren Temperaturen in die Richtung des Ortes mit niedrigeren Temperaturen. Die Wärmeübertragung erfolgt allgemein in drei Arten: Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung. Das gilt als die allgemeine Regel des Wärmetransports. Da die Betriebstemperatur im MEMS-Sensors in der Größenordnung der Raumtemperatur liegt, ist es nicht notwendig, die Wärmeübertragung durch Strahlung zu berücksichtigen.

Allerdings müssen in einem Mikrosensor die Strömungsart und Wärmeübertragungsweise aufgrund der Miniaturisierung der Bauteile je nach der Art des Gases, Betriebsdruck und -temperatur sowie die Größen der charakterisierten Länge individuell betrachtet werden. Das Wärmeübertragungsverhalten in mikroskopischer Skala könnte anders als in der gewöhnlichen makroskopischen Umgebung sein. In Abbildung 3-1 werden die stark unterschiedlichen Temperaturverläufe in der senkrechten Richtung zu Wand bei makro- und mikroskopischen Wärmeübergangsvorgängen zwischen der Wand und dem Gasraum veranschaulicht dargestellt.

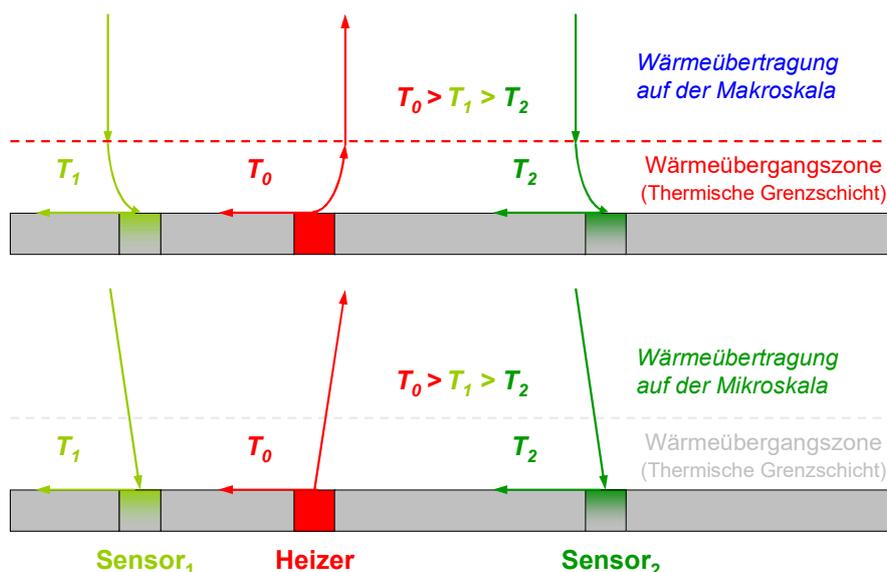


Abbildung 3-1: Temperaturverläufe in makro- und mikroskopischen Wärmeübergangsvorgängen

Dominierende Wärmeübertragungsweise des Gases in Mikro, Meso- und Makroskala

Man unterteilt man die Größenskalen der Wärmeübergangsvorgänge in der Regel in die Nano, Mikro-, Meso- und Makrobereiche. Diese Größenbereiche werden nicht streng exakt aufgeteilt. Die nebeneinander liegenden Bereiche überlappen sich. Diese Überlappung der nebeneinander liegenden Bereiche entspricht auch der physikalischen und technischen Realität, weil viele Übergangsprozesse nicht nach den Längenmaßstäben exakt trennbar sind. Die Definitionen der Größenordnungsskalen sind je nach der Literaturherkunft ziemlich unterschiedlich. Dafür gibt es anscheinend keine Norm.

Gemäß den recherchierten Definitionen der Größenordnungsskalen in verschiedenen Fachbereichen kann man hierbei die in Abbildung 3-2 dargestellte Aufteilung anwenden, weil diese Aufteilung eher realistisch und praxisnah ist.

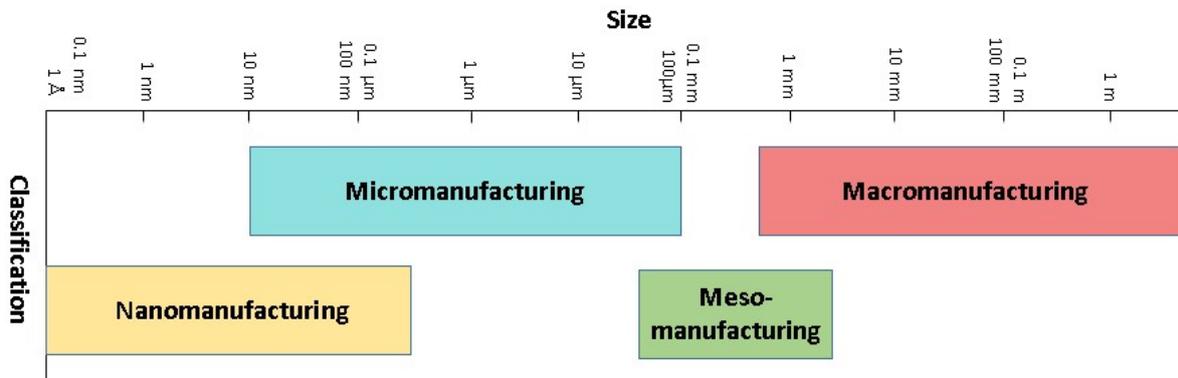


Abbildung 3-2: Klassifikation der Bereiche der technischen Manufaktur

Da die Maßgrößen der Schlüsselbauteile im MEMS-Sensor in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} m liegen, wird der Sensor von den Projektpartner HS-VS als Mikro-Sensor benannt. Aber aus Sicht der Strömung und Wärmeübertragung liegen einige strömungs- und wärmetransporttechnischen Maßstäben des Sensors, wie z. B.: die charakteristischen Längen im Meso-Bereich. Die Meso-Skala ist ein Übergang von Makro- in die Mikroskala. Die Charakteristiken für Strömung und Wärmeübertragung verhalten sich in der Meso-Skala dualistisch.

In der Literatur wurde das stark unterschiedliche Wärmeübergangsverhalten zwischen der makro- und mikroskopischen Skala rechnerisch und experimentell beschrieben. Mit den untersuchten Fällen in einem Beispiel in einer Veröffentlichung lässt sich das unterschiedliche Wärmeübergangsverhalten bei einem makroskopisch dicken Rohr mit dem Außendurchmesser von 39,9 mm und bei einem s.g. „Mikrodraht“ (genau gesagt, Meso-Draht) mit einem Durchmesser von 39,9 µm deutlich erkennen. Dabei wurde das Wasser als Fluid verwendet, siehe Abbildung 3-3.

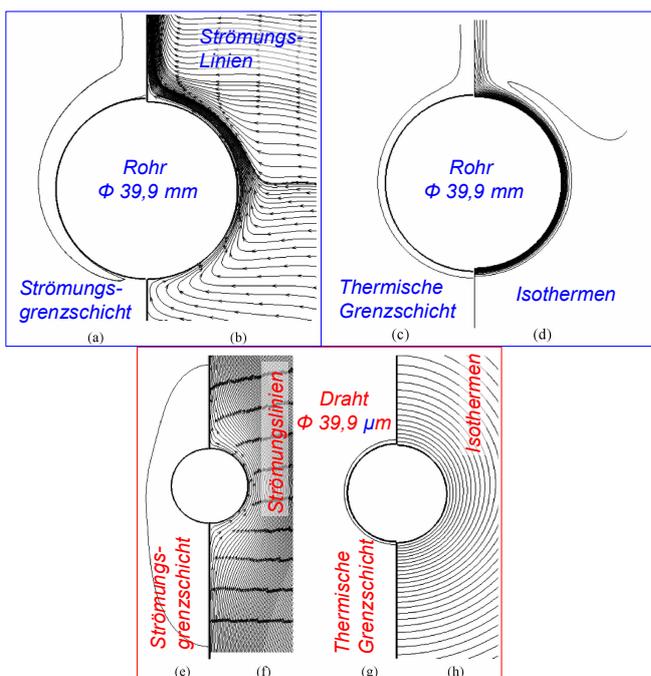


Abbildung 3-3: Grenzschichten und Felder der Strömung und Temperatur bei $\Delta T_{w-f} = 50$ K

Es wurde eine vergleichbare Untersuchung zur Wärmeübertragung an den Mesodrähten mit verschiedenen Durchmessern von 350 bis auf 39,9 μm in der Luft durchgeführt. Dabei hat man ähnliche Resultate bekommen und folgende Erkenntnisse erworben:

Mit dem reduzierten Durchmesser des Drahtes in dem mesoskopischen Maßgebiet,

- erhöht sich die Wärmeübergangskoeffizient α rasch,
- baut die Nu -Zahl offensichtlich ab, $Nu = \alpha \cdot L / \lambda$
- reduziert sich die absolute Dicke der fluiddynamischen und thermischen Grenzschicht
- steigt das Verhältnis von Grenzschichtdicke zu Drahtdurchmesser
- „haftet“ die Grenzschicht an der Oberfläche und um das Objekt, wird der konvektive Wärmetransport geschwächt und die Wärmeleitung verstärkt.
- charakterisiert das Temperaturfeld um das Meso-Objekt für eine Wärmeleitung

Dies weist darauf hin, dass der Wärmeübertragungsvorgang im kleinen Maßbereich ganz anders als in der gewöhnt makroskopischen Welt ist. Daher muss man die fluiddynamischen und thermischen Vorgänge in dem MEMS-Sensor aus der Sicht der Mesoskala betrachten.

Die hierbei geführte Diskussion über den Wärmeübergang an einem Meso-Objekt ist für die Analyse der Wärmeübertragung im MEMS-Sensor und zur weiteren Erhöhung der thermischen Messgenauigkeit von großer Bedeutung.

Rechnerische Untersuchung der Wärmeübertragung anhand eines 1-D Modells

Auf der analytischen Betrachtung aufbauend wurde eine eindimensionale Betrachtung (1-D) in Excel durchgeführt, um die Wärmeübertragung im Sensor rechnerisch zu untersuchen.

Es wurde eine periodische Heizleistung mit 120 Hz angenommen, deren mittlere Heizleistung Q_0 0,003 W und deren Amplitude ΔQ 0,002 W beträgt. Weitere Randbedingungen für die 1-D Simulation können der Tabelle 3-1 entnommen werden.

Tabelle 3-1: Randbedingungen der 1-D Simulation

| | |
|---|------------|
| Randbedingung | |
| Frequenz f | 120 Hz |
| Mittlere Heizleistung Q_0 | 0,003 W |
| Amplitude ΔQ | 0,002 W |
| Radius Heizer r_{Heizer} | 0,000004 m |
| Wärmeleitfähigkeit Silizium λ_{Heizer} | 150 W/m/K |
| Umgebungstemperatur T_U | 25 °C |
| Druck p | 1 bar |
| Zeitschritte Δt | 0,0005 s |

Um die periodische Heizleistung abzubilden, wurde die folgende Gleichung verwendet.

$$Q(t) = Q_0 + \Delta Q \cdot \cos(\omega t) \quad (1-1)$$

wobei ω die Kreisfrequenz in rad/s (mit $\omega = 2\pi f$) und t die Zeit in Sekunden bezeichnet. Daraus ergibt sich der Verlauf der periodischen Heizleistung Q . (Abbildung 3-4).

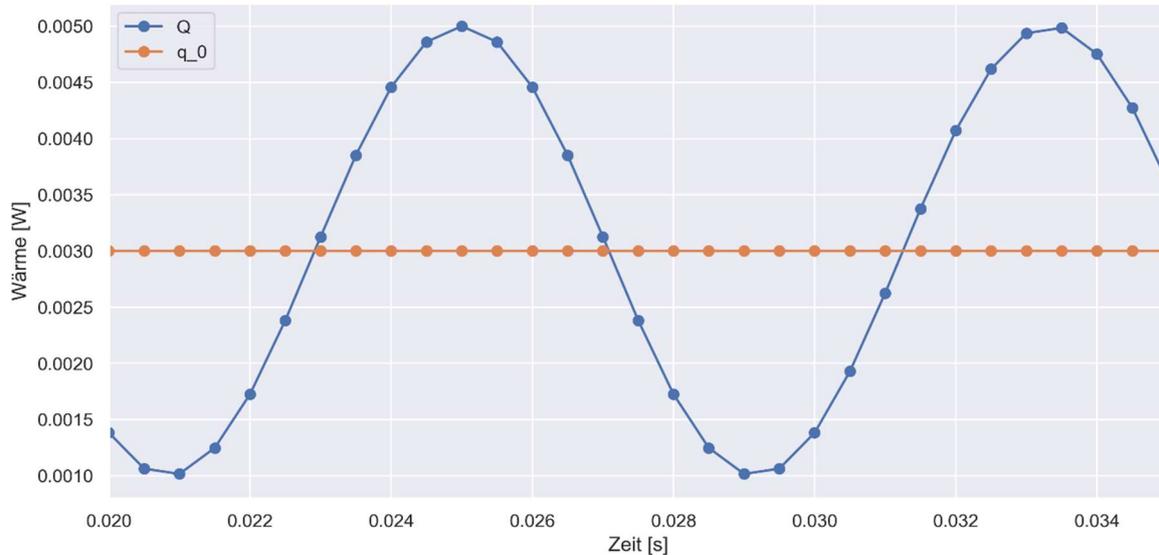


Abbildung 3-4: Darstellung der periodischen Wärmeleistung

Die Wärmeleitung im Heizer wird über die Wärmeleitung in einem Siliziumzylinder angenähert und kann wie folgt berechnet werden [8].

$$Q(t) = -\lambda \cdot A_{\text{Heizer}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Heizer}}}{r_{\text{Heizer}}} \quad (1-2)$$

wobei ΔT_{Heizer} die Temperaturdifferenz zwischen Heizeroberfläche und Heizermittelpunkt beschreibt. Unter der Annahme einer harmonischen Schwingung der Temperatur kann mit ΔT_{Heizer} die Heizertemperatur abhängig von der Zeit über die folgende Formel berechnet werden.

$$T_{\text{Heizer}}(t) = T_{m,\text{Heizer}} + \frac{\Delta T_{\text{Max,Heizer}}}{2} \cdot \cos(\omega t) \quad (1-3)$$

$\Delta T_{\text{Max,Heizer}}$ bezeichnet den maximalen Wert von ΔT_{Heizer} im Betrachtungszeitraum.

Die mittlere Temperatur des Heizers $T_{m,\text{Heizer}}$ lässt sich über die Annahme, dass die Umgebungstemperatur T_U die niedrigste Temperatur des Heizers ist, mit nachstehender Formel berechnen.

$$T_{m,\text{Heizer}} = T_U + \frac{\Delta T_{\text{Max,Heizer}}}{2} \quad (1-4)$$

Um die Temperatur des Sensors als Schwingung abzubilden, wird folgender Ausdruck verwendet [9].

$$T_{\text{Sensor}}(t) = T_{m,\text{Sensor}} + \frac{\Delta T_{\text{Max,Heizer}}}{2} \cdot \exp\left(-r_{\text{Sensor}} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \cdot \cos\left(\omega t - r_{\text{Sensor}} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \quad (1-5)$$

wobei r_{Sensor} den Abstand des Sensors zum Heizer in Metern, $T_{m,\text{Sensor}}$ die mittlere Temperatur des Sensors in °C und a die Temperaturleitfähigkeit in m^2/s bezeichnet. Letztere berechnet sich aus dem Zusammenhang:

$$a = \lambda \cdot (c_p \cdot \rho)^{-1} \quad (1-6)$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit des Gases, c_p die isobare Wärmekapazität des Gases und ρ die Dichte des Gases sind.

Da diese drei Größen Stoffwerte sind, kann die Temperaturleitfähigkeit für die vier untersuchten Gasmischungen berechnet werden. Exemplarische Stoffwerte sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Stoffwerte wurden dem VDI Wärmetlas entnommen [10] und mit dem Tool Cantera berechnet [11].

Tabelle 3-2: Zusammensetzung und Stoffwerte der betrachteten Gasmischungen

| | Gas-Mix 1 | Gas-Mix 2 | Gas-Mix 3 | Gas-Mix 4 |
|-----------------------------|--|------------------------|-------------------------|--|
| Zusammensetzung | 88% CH ₄ , 12% H ₂ | 100% N ₂ | 100% CO ₂ | 95% CH ₄ , 5% C ₂ H ₆ |
| λ [W/(mK)] | 0,04413 | 0,025835 | 0,016645 | 0,03301 |
| c_p [J/(kgK)] | 3680 | 1041 | 850,75 | 2212,6 |
| ρ [kg/m ³] | 0,587 | 1,14509282 | 1,798978404 | 0,675487749 |
| a [m ² /s] | $2,0429 \cdot 10^{-5}$ | $2,0429 \cdot 10^{-5}$ | $1,08757 \cdot 10^{-5}$ | $2,20864 \cdot 10^{-5}$ |

Um aus (1-5) die Sensortemperatur zu berechnen, muss noch die mittlere Temperatur des Sensors bestimmt werden. Da die minimale Temperatur des Sensors näherungsweise der Umgebungstemperatur entspricht, kann die mittlere Sensortemperatur durch Einsetzen in (1-5) ermittelt werden.

$$T_U = T_{m,Sensor} + \frac{\Delta T_{Max,Heizer}}{2} \cdot \exp\left(-r_{Sensor} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \cdot \cos\left(\omega t_{T_{Sensor}MIN} - r_{Sensor} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \quad (1-7)$$

wobei $t_{T_{Sensor}MIN}$ dem Zeitpunkt der minimalen Temperatur des Sensors entspricht.

Da sowohl die Sensortemperatur als auch die Heizertemperatur als harmonische Schwingung angenommen wurden, sind die Zeitpunkte, an denen die jeweiligen Temperaturen ihren niedrigsten Wert erreichen, nur um ein Zeitelement $\Delta\tau$ verschoben. Es gilt [9]:

$$t_{T_{Sensor}MIN} = t_{T_{Heizer}MIN} + \Delta\tau \text{ mit } \Delta\tau = \frac{r_{Sensor}}{\sqrt{2 \cdot a \cdot \omega}} \quad (1-8)$$

Der Zeitpunkt der minimalen Temperatur des Heizers lässt sich über die oben genannte (1-5) ermitteln, wenn diese nach der Zeit umgestellt und die Temperatur $T_{Heizer}(t)$ gleich der Umgebungstemperatur T_U gesetzt wird.

$$t_{T_{Heizer}MIN} = \frac{1}{\omega} \cdot \arccos\left(\frac{T_U - T_{m,Heizer}}{\frac{\Delta T_{Max,Heizer}}{2}}\right) = \frac{1}{\omega} \cdot \arccos(-1) \quad (1-9)$$

Mit Hilfe dieser Formeln kann nun die mittlere Temperatur des Sensors ausgerechnet werden.

$$T_{m,Sensor} = T_U - \frac{\Delta T_{Max,Heizer}}{2} \cdot \exp\left(-r_{Sensor} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \cdot \cos\left(\omega t_{T_{Sensor}MIN} - r_{Sensor} \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\right) \quad (1-10)$$

Mit diesem Modell ist es nun möglich, die Temperaturschwingungen des Heizers und des Sensors bzw. mehrere Sensoren abzubilden. Es wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Sensortemperatur in einem eindimensionalen Raum untersucht.

In Abbildung 3-5 sind der Wärmestrom Q , die Temperatur des Heizers und die Temperatur eines Sensors mit $r_{Sensor} = 200 \mu\text{m}$ dargestellt.

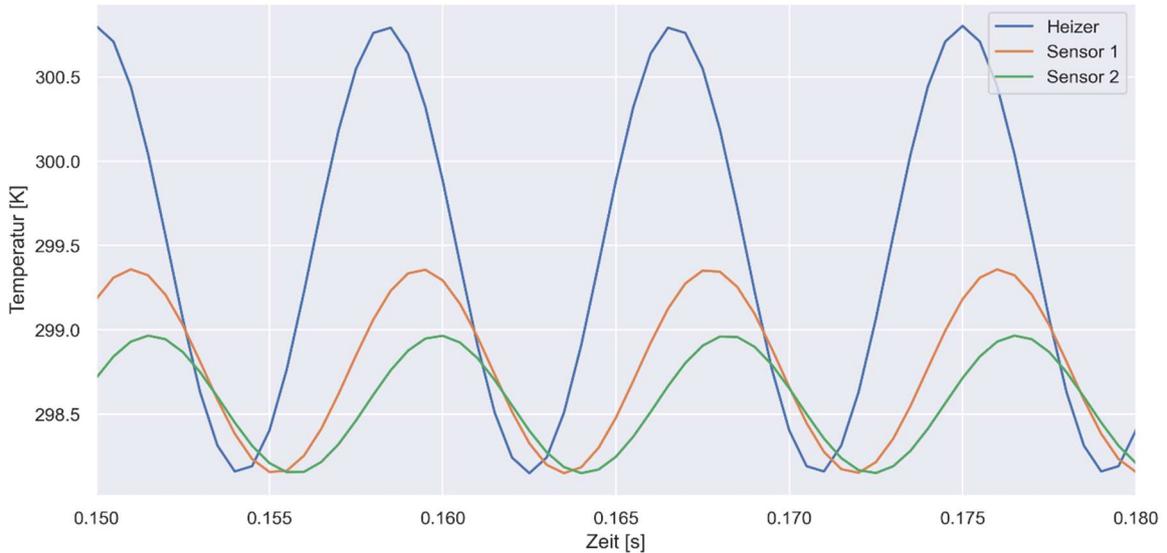


Abbildung 3-5: Exemplarische periodische Temperaturschwingungen von Heizer und Sensor ($r_{\text{Sensor}1} = 200 \mu\text{m}$, $r_{\text{Sensor}2} = 300 \mu\text{m}$) von 100 % CH₄

Abbildung 3-5 veranschaulicht den Versatz der Temperaturverläufe des Heizers und des Sensors, sowie eine Dämpfung der Schwingung der Sensortemperatur. Bei der Betrachtung des Abstandes zwischen Heizer und Sensor wurde der Einfluss auf die Dämpfung noch einmal deutlicher. Die Abstände vom Sensor zum Heizer wurden von 200 μm bis 500 μm variiert. Diese sind in Abbildung 3-6 dargestellt.

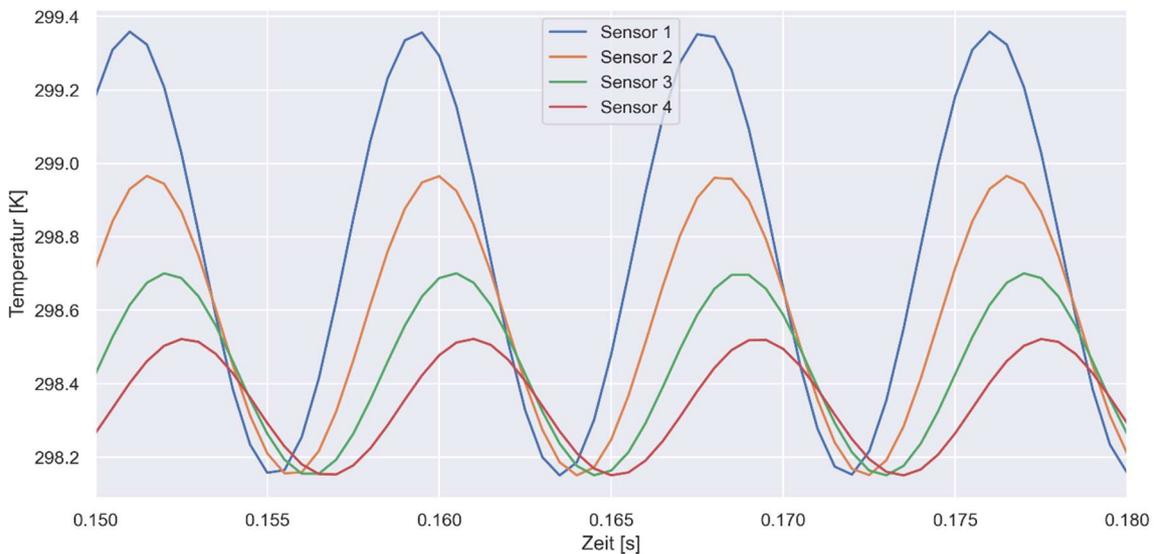


Abbildung 3-6: Variation des Abstandes zwischen Heizer und Sensor mit den Abständen 200 μm , 300 μm , 400 μm und 500 μm bei 100 % CH₄

Es ist deutlich zu erkennen, dass je weiter der Sensor entfernt ist, desto geringer wird die Amplitude der Temperaturschwingung.

Um den Einfluss der Gaszusammensetzung näher zu betrachten, wurden verschiedene Stoffmischungen variiert. Die Mischungen wurden unterteilt nach Reingasen, Mischungen mit zwei Gasen mit je 50 % und Mischungen mit 4 und 5 Gasen. Diese Unterteilung dient lediglich

der Veranschaulichung. Die entsprechenden Temperaturverläufe des Sensors 1 (Abstand 200 μm) sind nachfolgend in Abbildung 3-7, Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9 dargestellt.

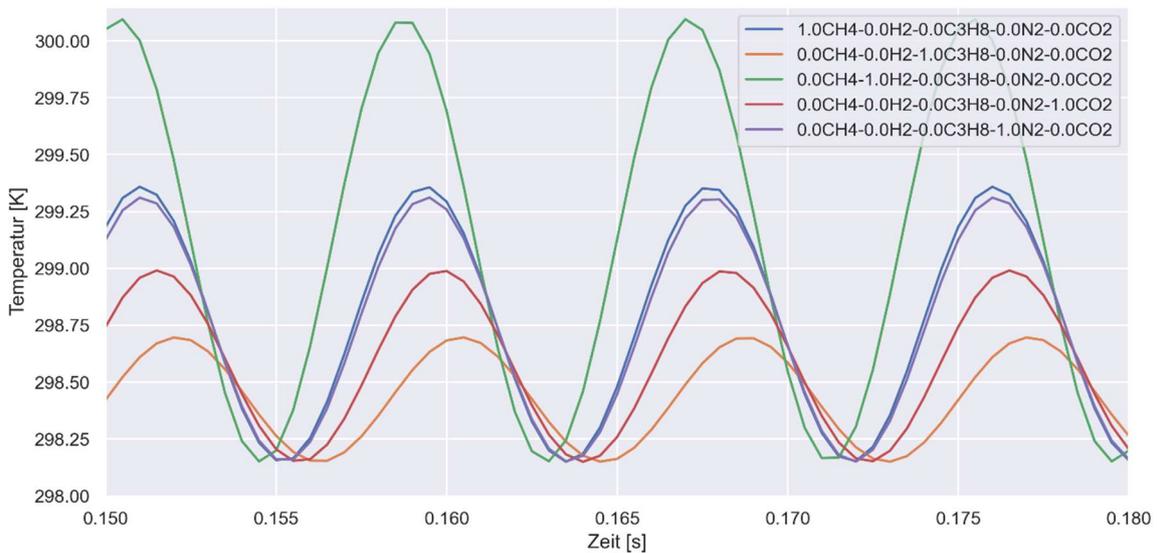


Abbildung 3-7: Temperaturverlauf des Sensors 1 für die fünf Reingase ($r_{\text{Sensor}} = 200 \mu\text{m}$)

In Abbildung 3-7 fällt auf, dass H_2 die größte Schwingung besitzt und somit deutlich von den anderen Stoffen zu unterscheiden ist. C_3H_8 hingegen besitzt die kleinste Schwingung, was sich ebenso in den thermischen Eigenschaften des Gases widerspiegelt. So besitzt C_3H_8 eine Temperaturleitfähigkeit von $6,0528 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, H_2 hingegen eine von $1,5772 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Ebenfalls in Abbildung 3-7 ist zu beobachten, dass die Kurven für N_2 und CH_4 nahe beieinanderliegen. Das zeigt sich ebenfalls in den thermischen Eigenschaften: N_2 besitzt eine Temperaturleitfähigkeit von $2,2161 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, CH_4 eine von $2,4437 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

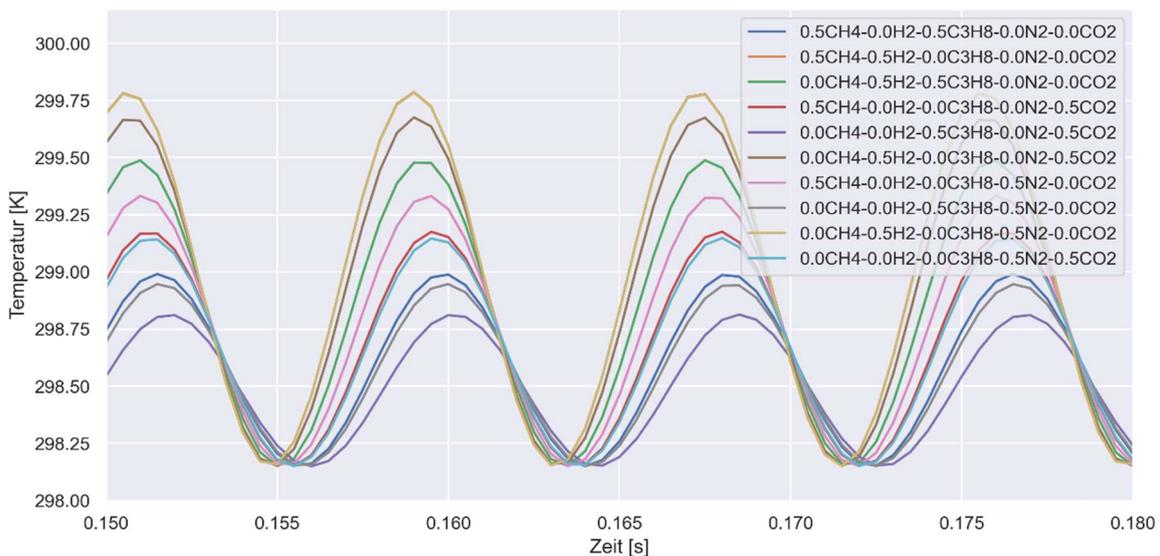


Abbildung 3-8: Temperaturverlauf des Sensors 1 für die Mischungen mit 50/50 % Gasanteilen ($r_{\text{Sensor}} = 200 \mu\text{m}$)

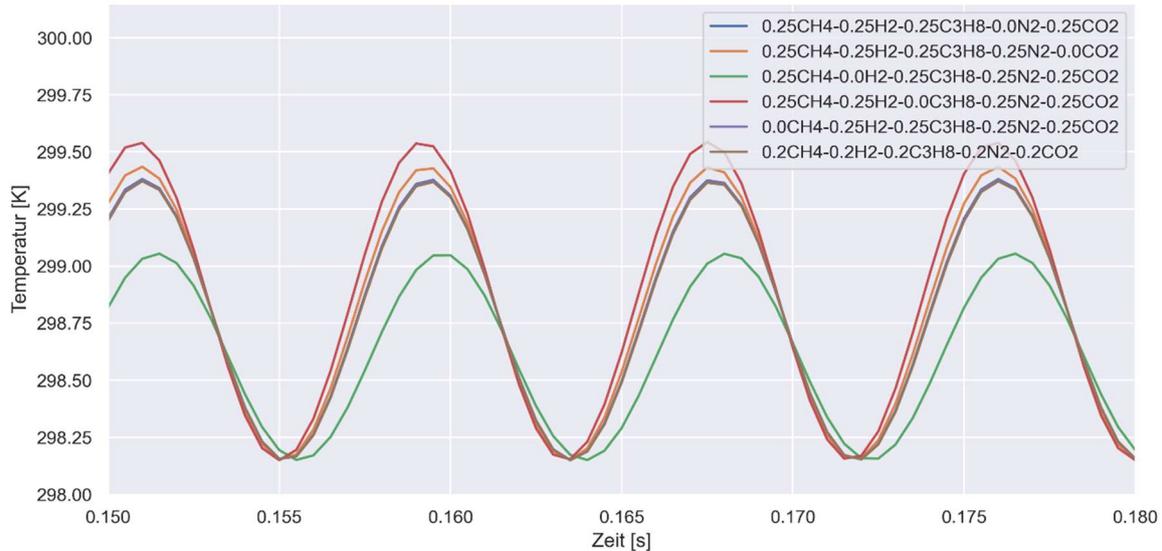


Abbildung 3-9: Temperaturverlauf des Sensors 1 für die Mischungen mit 25% und 20% Anteil der jeweiligen Gase ($r_{\text{Sensor}} = 200 \mu\text{m}$)

Die Problematik, die sich in Abbildung 3-7 bereits gezeigt hat, dass thermische Eigenschaften von Reingasen nah zusammenliegen können, zeigt sich ebenfalls in Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9, wo Gasmischungen miteinander verglichen werden. Die Gemische $\text{N}_2\text{-CO}_2$ und $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ zeigen in Abbildung 3-8 ähnliche Werte. In Abbildung 3-9 gibt es noch eine deutlichere Überschneidung zwischen dem fünf Gasgemisch $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{-N}_2\text{-CO}_2$ und dem Gemisch $\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{-N}_2\text{-CO}_2$. Die Graphen liegen fast vollständig übereinander.

Mit dieser 1-D Betrachtung konnte ein erster Überblick über den Einfluss der Temperaturleitfähigkeit der Gasmischungen und des Abstands des Sensors zum Heizer auf den Sensortemperaturverlauf gewonnen werden. Es wird zudem ein erstes Problem deutlich, welches sich bei der Betrachtung der thermischen Eigenschaften der Gasmischungen ergeben könnte. Es lässt sich festhalten, dass sich vermutlich bei hohen H_2 Anteilen große Temperaturschwingungen an den Detektoren des Sensors einstellen werden, wohingegen bei hohen C_3H_8 Anteilen vermutlich die geringsten Schwingungen vorliegen werden.

Ergebnis des 1-D Modells:

Für die Dimensionierung des Sensors bedeuten die Ergebnisse des 1-D Modells, dass die Verwendung von geringeren Abständen zwischen Heizer und Sensor für eine größere Amplitude der Temperaturschwankung des Sensors sorgt (s. Abbildung 3-6). Somit können die Schwankungen, die durch die Änderung der Gasmischung hervorgerufen werden, deutlicher erkannt werden.

Rechnerische Untersuchung der Wärmeübertragung im Sensor mit CFD-Tool

In der nachfolgenden Bearbeitung des AP 1.1 wird eine CFD-Simulation durchgeführt, um die rechnerische Untersuchung im zweidimensionalen Raum fortzuführen. Das CFD-Modell wurde mit dem Tool AVL Fire M erstellt. Hierbei wurde ein Mesh aus 1000 Zellen gebildet, welches insgesamt $12500 \mu\text{m}$ lang ist. Die rechte Wand wurde hierbei als Heizquelle verwendet. Die linke Wand wurde konstant bei Umgebungstemperatur gehalten und fungierte somit als Wärmesenke. Die übrigen Wände wurden als adiabat betrachtet.

Als Temperaturschwingung der rechten Wand wurde eine Sinuskurve vorgegeben, die mit einer Frequenz von 120 Hz schwingt. Die Amplitude musste aufgrund der Fläche der Wand im Vergleich zu dem 1-D Modell angepasst werden und war unter anderem Gegenstand der Untersuchung. Das Gas verweilt stationär in dem Mesh, sodass der gesamte Zustand als statisch betrachtet wird. Daraus ergibt sich, dass beide Detektoren des Sensors zur linken des Heizers im Mesh betrachtet werden können, da beide Seiten des Heizers symmetrisch sind. Eine Abbildung des Meshes ist in Abbildung 3-10 gezeigt.

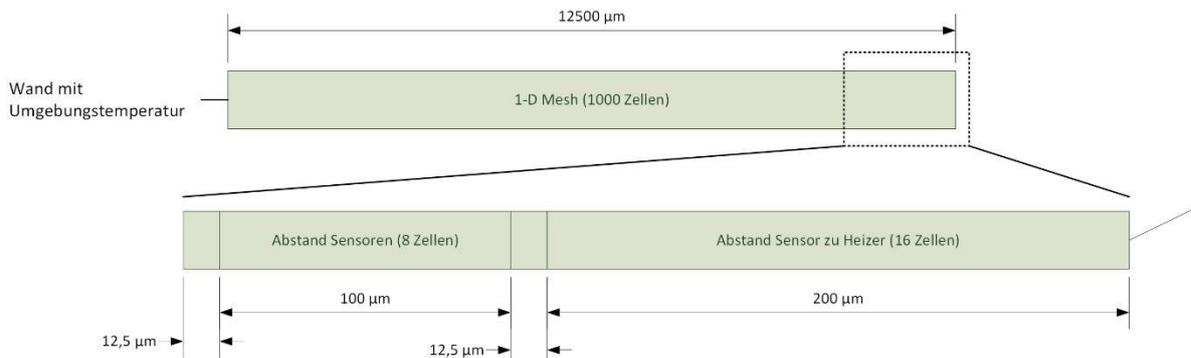


Abbildung 3-10: Schema des CFD-Modells

In der folgenden Grafik Abbildung 3-11 sind die Temperaturschwingungen der Sensoren aus den Ergebnissen der CFD-Simulation dargestellt. Hier wurden ebenfalls die Sensorabstände zum Heizer variiert.

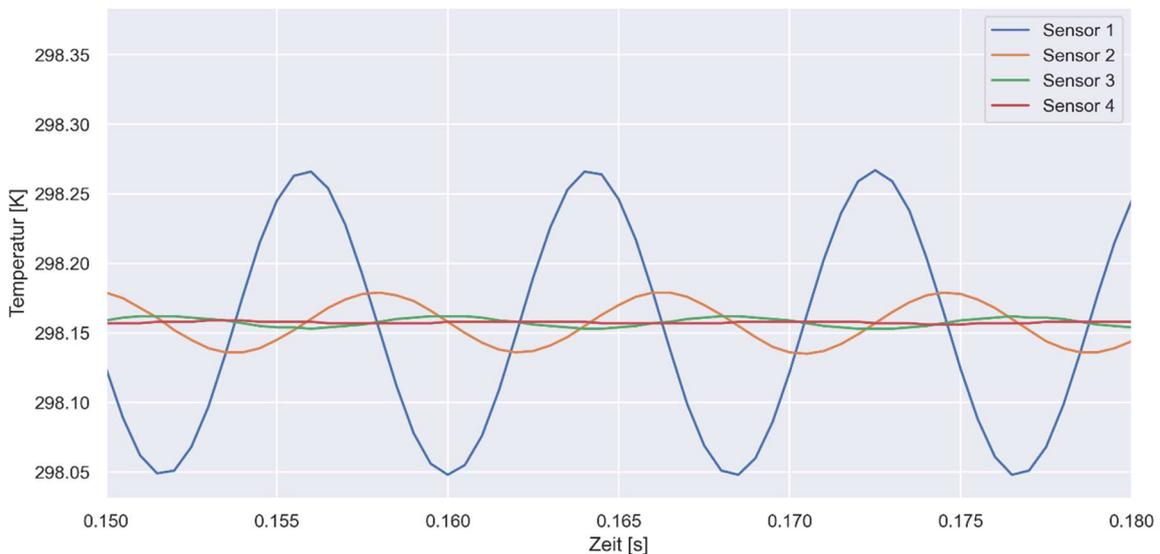


Abbildung 3-11: Variation des Abstandes zwischen Heizer und Sensor mit den Abständen 200 µm, 300 µm, 400 µm und 500 µm bei 100 % CH₄ der CFD-Simulation

Es ist zu erkennen, dass sich ebenfalls wieder ein Schwingungsprofil einstellt. Je größer der Abstand zum Sensor, desto geringer die Schwingungsamplitude und desto größer der Versatz. Allerdings fällt auf, dass diese Schwingungen deutlich kleiner und weiter versetzt sind als im 1D- Modell. In Abbildung 3-12 sind diese Größen einander gegenübergestellt.

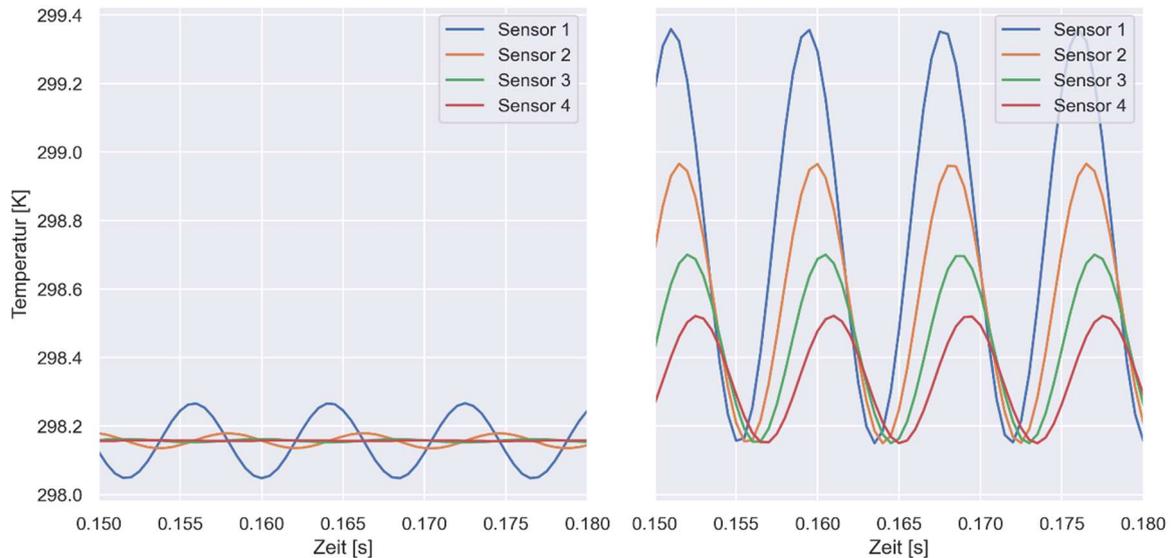


Abbildung 3-12: Vergleich der Temperaturschwingungen des CFD und des 1D- Modells für 100 % CH₄

Die Temperaturschwingungen der Sensoren des CFD-Modells, trotz ähnlicher Temperaturschwingung des Heizers, sind deutlich geringer als die Schwingungen der Sensoren des 1-D Modells. Es ist zu beobachten, dass die Schwingungen des 1-D Modells alle das gleiche Minimum besitzen, welches hier die Umgebungstemperatur ist. Im CFD-Modell schwingen die Temperaturen hingegen um die Umgebungstemperatur, sind also manchmal wärmer, und manchmal kälter. Bei einem Vergleich der thermodynamischen Größen konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, was demnach nicht ursächlich für das unterschiedliche Verhalten sein kann.

Ergebnis der CFD-Simulation:

Die Daten des CFD-Modells führen wie die 1D-Modellierung für die Betrachtung des Radius zum gleichen Ergebnis: Um eine verwertbare Auflösung des Messergebnisses zu haben, sind kleinere Sensorabstände vorzuziehen.

3.2 AP 1.2: Entwicklung eines schnellen kombinierten Analyseverfahrens zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei kleinen Durchflüssen

Erstellung eines Sicherheitskonzeptes für die Zudosierung von H₂ in Erdgaskomponenten

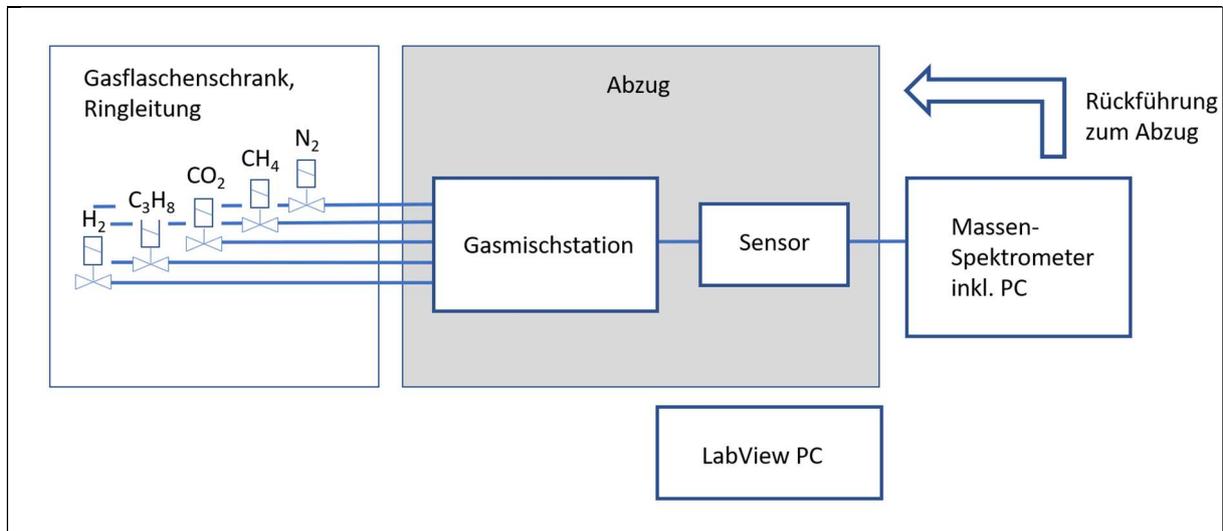


Abbildung 3-13: Skizze des Versuchsstands

Ein Sicherheitskonzept für einen Versuchsstand, Abbildung 3-13, zur Mischung und Analyse von 5 Erdgaskomponenten (Stickstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid, Propan und Wasserstoff) wurde ausgearbeitet und die nötigen Dokumente: „Gefährdungsbeurteilung mit Sicherheitsanalyse“, „Explosions-Schutz-Dokument“, „Betriebsanweisung“ und „Funktionale Sicherheit der Lüftungsüberwachung“ erstellt. Durch den Einsatz extrem entzündbarer Gase muss die Entstehung von explosionsfähigen Gemischen ausgeschlossen werden. Leckagetests, also Dichtheit der Verrohrung außerhalb des Abzugs, Absaugung der Teststandluft mit entsprechenden Luftwechselraten, Spülen des Aufbaus mit Stickstoff zu Beginn des Versuchs und eine Sicherheitsabschaltung der Gaszufuhr bei Ausfall des Abzugs durch einen Schaltkreis mit Differenzdruckwächter, Luftstromsensor, Notaus und Magnetventilen sollen die Sicherheit des Teststands gewährleisten.

Bewertung und Umsetzung des Sicherheitskonzeptes

Ein Schaltkasten zur Sicherheitsabschaltung der Gaszufuhr bei Ausfall des Abzugs wurde gefertigt. Das Sicherheitskonzept wurde mit der zuständigen Sicherheitsfachkraft diskutiert und vom Verantwortlichen abgenommen. Die Teststandmitarbeiter wurden unterwiesen und auf die Einhaltung des Sicherheitskonzeptes hingewiesen.

Aufbau eines Messtandes für Erdgaskomponenten unter Zudosierung von H₂

Der Versuchsstand zur Mischung und Analyse von Erdgaskomponenten unter Zudosierung von H₂ wurde in einem mobilen Teststand mit Abluft und Gas-Versorgung über einen Medienflügel aufgebaut, s. Abbildung 3-14. Ventile, Mikro-Gasmischstation, T-Ausgang zum Massenspektrometer und HS-VS-Gassensor wurden auf einem Item-Gestell befestigt.

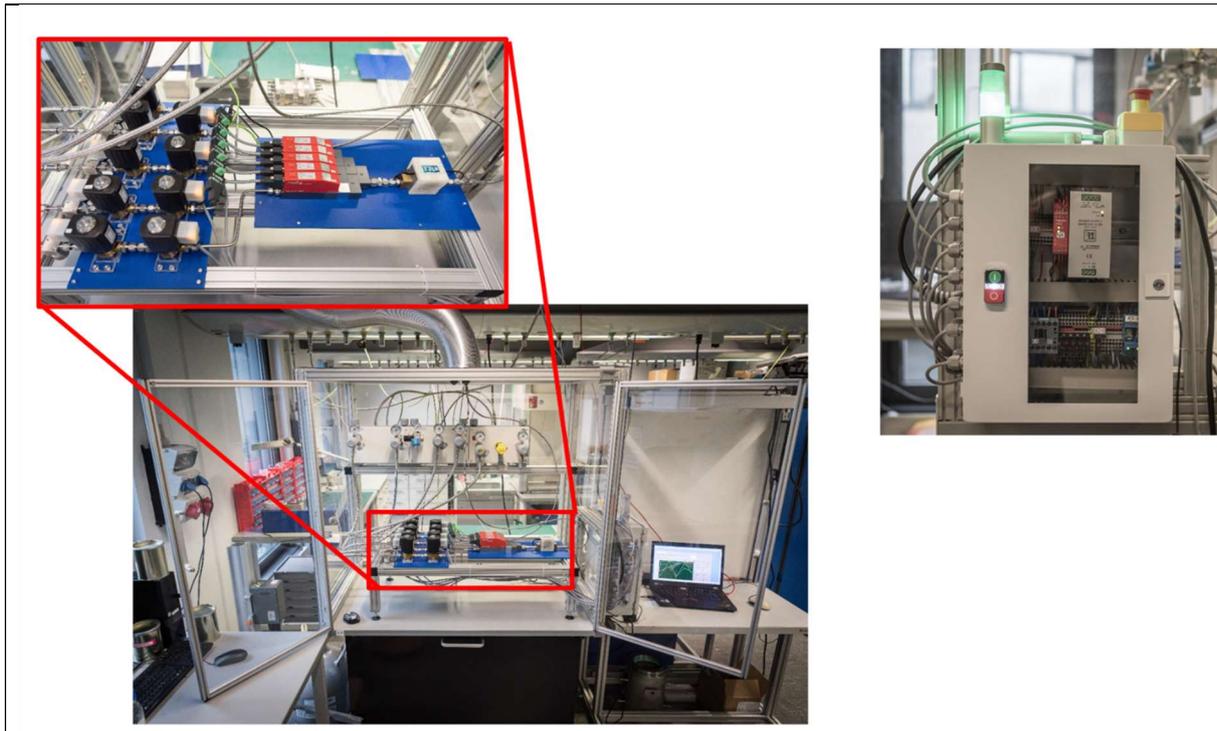


Abbildung 3-14: Versuchsstand mit Ventilen, Mikro-Gasmischstation für die Gase Stickstoff, Methan, Kohlendioxid, Propan und Wasserstoff, HS-VS-Gassensor und T-Ausgang zum Massenspektrometer; links: Teststand, rechts: Schaltkasten

Implementierung einer Gasanalyse mit IR-Spektrometer und Massen-Spektrometer in den Messstand

Ein Massenspektrometer zur Implementierung in den Teststand, welches der Referenzbestimmung der Gaszusammensetzung dient, steht für die Versuche zur Verfügung und wurde in Betrieb genommen. Der Anschluss des Massenspektrometers an den Versuchsstand wird über einen T-Ausgang am Sensor realisiert.

Ergebnis des AP 1.2:

Ein Analyseverfahren zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei kleinen Durchflüssen wurde realisiert. Ein Schaltkasten zur Sicherheitsabschaltung der Gaszufuhr wurde fertiggestellt und das Sicherheitskonzept vom Verantwortlichen abgenommen. Die Messmethodik wurde mit Referenzgasen überprüft.

3.3 AP 1.3: Nachweis-Versuch zur Gültigkeit der Wärmeleitfähigkeit-Mischregel für 5 Komponenten im Gas

Es wurden Messungen mit 5 unterschiedlichen Gaskomponenten und unterschiedlichen Volumenströmen bei gleichzeitiger Gasanalyse mit einem Massen-Spektrometer durchgeführt.

Die 5 Erdgaskomponenten: Wasserstoff, Propan, Methan, Kohlendioxid und Stickstoff wurden zudosiert und gemischt. Die Durchflussraten wurden bis 50 ml/min variiert. Die Messungen wurden nach Versuchsplan (DoE) durchgeführt. Die H₂-Konzentration wurde ebenfalls variiert.

Um bereits mit einer methodischen Analyse beginnen zu können, wurden Messungen mit dem aus dem vorangegangenen Projekt entwickelten Sensor durchgeführt, solange der neue Sensor noch nicht zur Verfügung stand. Diese methodischen Betrachtungen konnten dann auf den im Projekt entwickelten neuen Sensor übertragen werden. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Messwerte des alten Sensors sich in ihrer Varianz deutlich von den Messwerten des neuen Sensors unterscheiden.

Für die Betrachtung der Wärmeleitfähigkeits-Mischregel für 5 Komponenten im Gas wurden die vom Sensor ermittelten Phasen und Amplituden der beiden Detektoren mit der Wärmeleitfähigkeit korreliert. In Abbildung 3-15 ist die Wärmeleitfähigkeit über das Produkt aus den Amplituden der beiden Detektoren D1 und D2 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit dem Tool Cantera berechnet. Die Versuche am neuen Sensor wurden je zweimal durchgeführt, weswegen hier für jeden Wärmeleitfähigkeitswert zwei Messpunkte vorliegen, zu erkennen an der Zuordnung zur Messreihe „R3-VP01“, der ersten Messreihe und „R3-VP02“, der zweiten Messreihe.

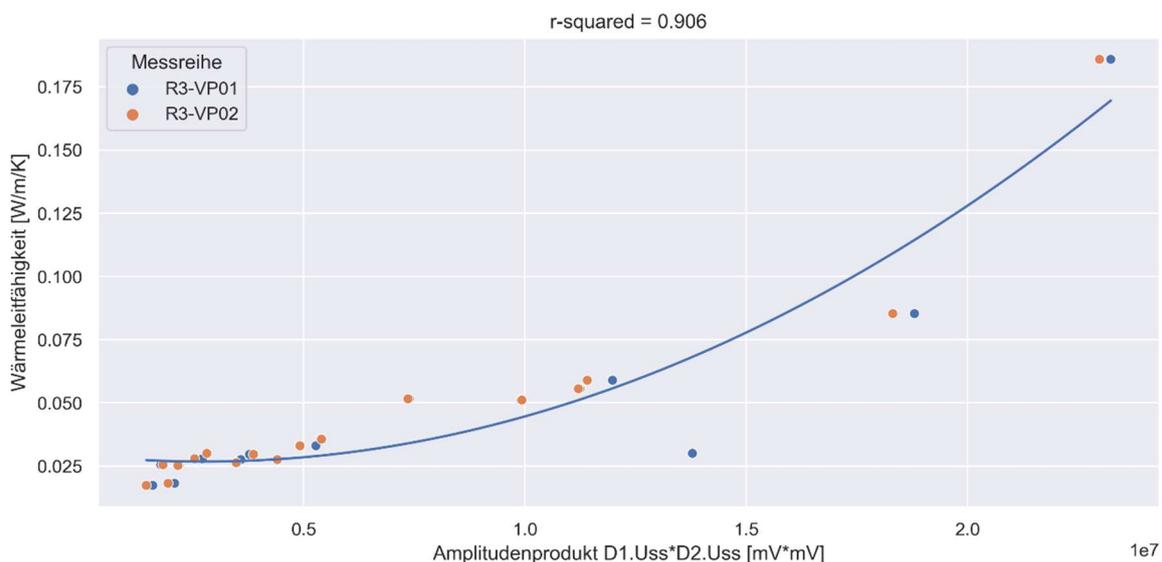


Abbildung 3-15: Wärmeleitfähigkeit über das Amplitudenprodukt der Detektoren D1 und D2 der Gasgemische mit einer Regression 2. Ordnung

Es ist bereits zu erkennen, dass es bei manchen Datenpunkten eine Streuung gibt, genauso wie zwischen den Werten mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit (hoher H₂-Anteil) und den übrigen Gemischen eine große Unsicherheit liegt. Die Regression ist hier ein Term 2ter Ordnung.

In Abbildung 3-16 ist die Wärmeleitfähigkeit über die Phasensumme der Detektoren D1 und D2 aufgetragen. Wie auch schon bei den Amplituden sind hier Abweichungen von Phasenwerten bei gleicher Wärmeleitfähigkeit zu erkennen, sowie ein großer Raum ohne Messwerte im Bereich ab 0,1 W/m/K. Die Regressionen aus Abbildung 3-15 und Abbildung 3-16 werden herangezogen, um eine rechnerische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zu ermöglichen. Diese zeichneten sich durch vergleichsweise hohe Bestimmtheitsgrade unter den betrachteten Größen aus und zeigten gleichzeitig nachvollziehbare Regressionsverläufe.

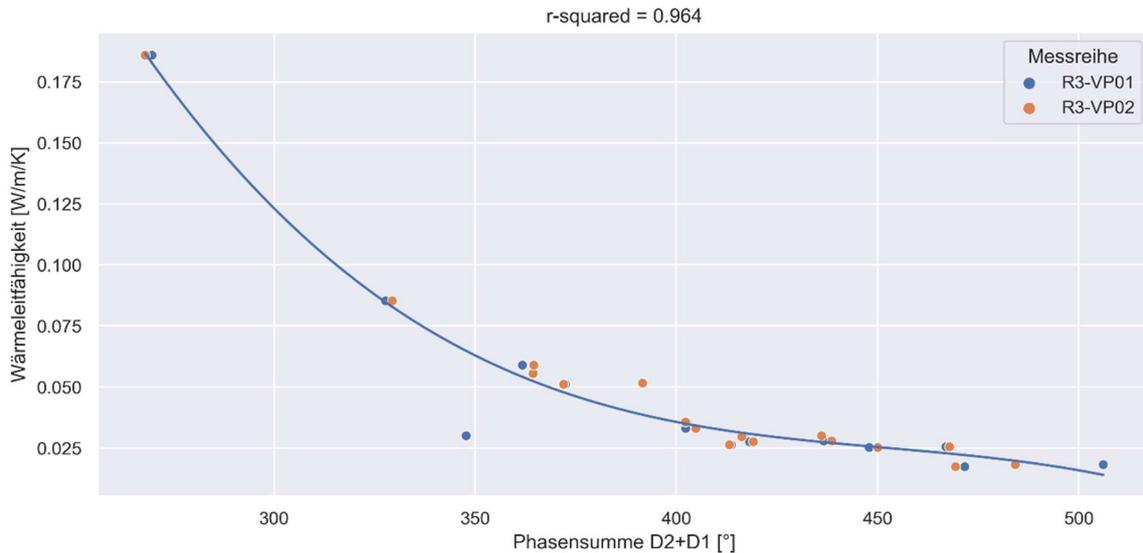


Abbildung 3-16: Wärmeleitfähigkeit über die Phasensumme der Detektoren D1 und D2 mit einer Regression 3. Ordnung

Die Formel, die sich aus Abbildung 3-15 ableiten lässt, wobei x den Wert des Amplitudenprodukts in mV^2 darstellt, lautet:

$$\lambda = 0,0294 - 1,875 \cdot 10^{-9} x - 3,404 \cdot 10^{-16} x^2 \quad (1-11)$$

Für Abbildung 3-16 lautet die Formel:

$$\lambda = 2,0853 - 0,0134 y - 2,924 \cdot 10^{-5} y^2 - 2,154 \cdot 10^{-8} y^3 \quad (1-12)$$

Hier ist y die Phasensumme in Grad.

Die durchschnittlichen Abweichungen der Regressionen angewandt auf die Messdaten betragen für Gleichung (1-11) 5,39 %, für Gleichung (1-12) 3,22 %, allerdings mit maximalen Abweichungen von bis zu 127 % für Gleichung (1-11) und 115 % für Gleichung (1-12). Wird das Mittel zwischen beiden Regressionen gebildet, um die Schwankungen der Gleichungen abzufangen, ergibt sich eine mittlere Abweichung von 4,31 % und eine maximale Abweichung von 59,4 %.

Aus den Daten ist zudem ähnlich zur theoretischen Betrachtung zu erkennen, dass für einige Gasmischungen ähnliche Werte vorliegen. So z. B. 100 % CO_2 und 50 % C_3H_8 , 50 % CH_4 für Regression 2, welche demnach beide einen Wert von $0,02275 \text{ W}/(\text{m}/\text{K})$ haben. Für die theoretischen Werte liegen C_3H_8 und CO_2 ebenfalls nahe beieinander, mit Werten von $0,01735 \text{ W}/(\text{m}/\text{K})$ und $0,182 \text{ W}/(\text{m}/\text{K})$. Eine ebenfalls nahezu identische Wärmeleitfähigkeit haben 100 CH_4 und 75 % CH_4 , 25 % N_2 , sowohl in den Regressionswerten als auch in den theoretischen berechneten Werten.

Es ist also anzunehmen, dass eine Querempfindlichkeit des Sensors für einige Gase vorliegt, abhängig von deren thermischen Eigenschaften der Komponenten. Auffallend sind hier ebenfalls Mischungen mit hohem CH_4 -Anteil und N_2 -Anteil, sowie CO_2 und C_3H_8 . Für Erdgas-Gemische ist jedoch zu erwarten, dass hohe N_2 - oder CO_2 -Anteile vernachlässigbar sind.

Die Regressionen der Wärmeleitfähigkeit fließt in AP 1.4 ein. Die Überprüfung der Wärmeleitfähigkeits-Mischungsregel für 5 Komponenten im Gas konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Ergebnis:

Für einige Gase scheint aufgrund ihrer ähnlichen thermischen Eigenschaften eine Querempfindlichkeit vorzuliegen. Zwei Regressionen für die Wärmeleitfähigkeit wurden durchgeführt, haben aber auf Grund der geringen Datenmenge vor allem bei sehr niedrigen und bei sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten hohe Unsicherheiten. Die Überprüfung der Mischungsregel für 5 Gase konnte nicht durchgeführt werden.

3.4 AP 1.4: Implementierung des Algorithmus ins Messsystem

Entwicklung eines Algorithmus aus den Sensordaten zum Rückschluss auf das Gasgemisch

Die Betrachtungen aus AP 1.3 wurden in diesem AP fortgeführt und erweitert, um einen Algorithmus aus den Sensordaten zu ermitteln. Ein Überblick der Korrelationen (nach Spearman) der thermischen Größen wie Temperaturleitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, isobare Wärmekapazität und die Dichte, und den daraus ableitbaren Werten, sind in Tabelle 3-3 und

Tabelle 3-4 dargestellt.

Die Werte liegen zwischen 1 und -1. Je näher der Wert an 1, desto mehr Daten weisen auf eine positive Korrelation der beiden Größen hin. Je näher der Wert an -1, desto größer erscheint eine negative Korrelation der beiden Größen. Je näher der Wert an 0, desto kleiner ist eine vermeintliche Korrelation. Dies sagt noch nichts über den mathematischen Zusammenhang der Korrelation aus. Dennoch ist zu erkennen, dass bei den Gasvolumenströmen Methan, Propan, N₂ und CO₂ keine nennenswerten Korrelationen vorliegen. Wasserstoff zeigt einen gewissen Zusammenhang mit verschiedenen Messgrößen, was an den gut unterscheidbaren thermischen Eigenschaften zu den anderen Komponenten liegt. Allerdings ist dies für die Bestimmung der Gaszusammensetzung nicht ausreichend, weswegen sich im Folgenden auf die thermischen Eigenschaften beschränkt wird.

Für die isobare Wärmekapazität c_p , die Wärmeleitfähigkeit λ , die Dichte ρ und die Temperaturleitfähigkeit a wurden die größten Korrelationen für die Phasen und die Amplituden markiert. Diese Größen werden für die Regression im Folgenden herangezogen. Für den Heizwert und den Wobbe-Index liegen keine starken Korrelationen vor. Die Herleitung einer Formel für die Wärmeleitfähigkeit wurde bereits in AP 1.3 betrachtet. Nach dem gleichen Schema werden hier nun Regressionen für die anderen drei thermodynamischen Größen durchgeführt und auf ihre Fehler untersucht.

Tabelle 3-3: Spearman-Korrelation der Phasenwerte mit den Gasvolumenströmen und den thermischen Gaseigenschaften

| | D1.Phase (°) | D2.Phase (°) | D2-D1.dPhi (°) | D2+D1.dPhi (°) | D1.dPhi/D2.dPhi |
|--|-----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Methan [ml/min] | -0,21122 | -0,25845 | -0,22041 | -0,24271 | 0,22041 |
| Propan [ml/min] | 0,46999 | 0,51482 | 0,54374 | 0,51482 | -0,54374 |
| Hydrogen [ml/min] | -0,84743 | -0,82574 | -0,82574 | -0,84743 | 0,82574 |
| N2 [ml/min] | 0,08136 | 0,08136 | 0,03224 | 0,08136 | -0,03224 |
| CO2 [ml/min] | 0,42984 | 0,37304 | 0,34081 | 0,37304 | -0,34081 |
| Isobare Wärmekapazität [J/kgK] | -0,79412 | -0,78186 | -0,74020 | -0,78676 | 0,74020 |
| Wärmeleitfähigkeit [W/m/K] | -0,96324 | -0,95833 | -0,94608 | -0,96814 | 0,94608 |
| Dichte [kg/m³] | 0,92402 | 0,93382 | 0,92647 | 0,93873 | -0,92647 |
| Temperaturleitfähigkeit [m²/s] | -0,94608 | -0,94608 | -0,94363 | -0,96078 | 0,94363 |
| Unterer Heizwert [MJ/kg] | -0,53922 | -0,51225 | -0,45343 | -0,51471 | 0,45343 |
| Oberer Heizwert [MJ/kg] | -0,53922 | -0,51225 | -0,45343 | -0,51471 | 0,45343 |
| Unterer Wobbe-Index [MJ/kg] | -0,64706 | -0,63235 | -0,58578 | -0,63480 | 0,58578 |
| Oberer Wobbe-Index [MJ/kg] | -0,64706 | -0,63235 | -0,58578 | -0,63480 | 0,58578 |

Tabelle 3-4: Spearman-Korrelation der Amplitudenwerte mit den Gasvolumenströmen und den thermischen Gaseigenschaften

| | D1.Uss(mV) | D2.Uss(mV) | D1.Uss+D2.Uss | D1.Uss*D2.Uss | D1.Uss/D2.Uss |
|--|----------------|------------|-----------------|---------------|---------------|
| Methan [ml/min] | 0,25845 | 0,27420 | 0,25845 | 0,27420 | -0,14825 |
| Propan [ml/min] | -0,48011 | -0,48011 | -0,48011 | -0,48011 | 0,48301 |
| Hydrogen [ml/min] | 0,84743 | 0,82574 | 0,84743 | 0,82574 | -0,84743 |
| N2 [ml/min] | -0,09671 | -0,11360 | -0,09671 | -0,09671 | 0,17961 |
| CO2 [ml/min] | -0,35616 | -0,38072 | -0,35616 | -0,35616 | 0,36690 |
| Isobare Wärmekapazität [J/kgK] | 0,79412 | 0,79167 | 0,79412 | 0,78922 | -0,76716 |
| Wärmeleitfähigkeit [W/m/K] | 0,97059 | 0,96324 | 0,97059 | 0,96078 | -0,90686 |
| Dichte [kg/m³] | -0,94118 | -0,93627 | -0,94118 | -0,93627 | 0,87255 |
| Temperaturleitfähigkeit [m²/s] | 0,94363 | 0,93627 | 0,94363 | 0,92892 | -0,90441 |
| Unterer Heizwert [MJ/kg] | 0,54167 | 0,53922 | 0,54167 | 0,53922 | -0,50000 |
| Oberer Heizwert [MJ/kg] | 0,54167 | 0,53922 | 0,54167 | 0,53922 | -0,50000 |
| Unterer Wobbe-Index [MJ/kg] | 0,65196 | 0,64951 | 0,65196 | 0,64951 | -0,62500 |
| Oberer Wobbe-Index [MJ/kg] | 0,65196 | 0,64951 | 0,65196 | 0,64951 | -0,62500 |

Regression für die Temperaturleitfähigkeit a:

In Abbildung 3-17 und Abbildung 3-18 sind die Phasensumme und die Amplitudensumme der beiden Detektoren und die Temperaturleitfähigkeit dargestellt. Analog zur Wärmeleitung lassen sich Regressionen durchführen, die die Herleitung je einer Formel erlauben.

Die Gleichungen der Regressionen aus Abbildung 3-17 und Abbildung 3-18 lauten:

$$a = 0,0048 - 4,375 \cdot 10^{-5} x - 1,505 \cdot 10^{-7} x^2 - 2,318 \cdot 10^{-10} x^3 + 1,341 \cdot 10^{-13} x^4 \quad (1-13)$$

$$a = -0,0001 + 9,841 \cdot 10^{-8} y - 1,931 \cdot 10^{-11} y^2 + 1,261 \cdot 10^{-15} y^3 \quad (1-14)$$

Hier bezeichnet x den Wert der Phasensumme in Grad und y den Wert der Amplitudensumme in mV. Die mittleren Abweichungen zu den Messdaten liegen für Gleichung 1-13 bei 4,1 %, für Gleichung 1-14 bei 6,1 % und für deren Mittel bei 5,1 %. Die maximale Abweichung zu den Messwerten beträgt hingegen 181 %, 163 % und 172 %. Bei der Temperaturleitfähigkeit ist keine Verringerung der maximalen Abweichung durch das Mitteln der beiden Regressionsergebnisse zu erkennen.

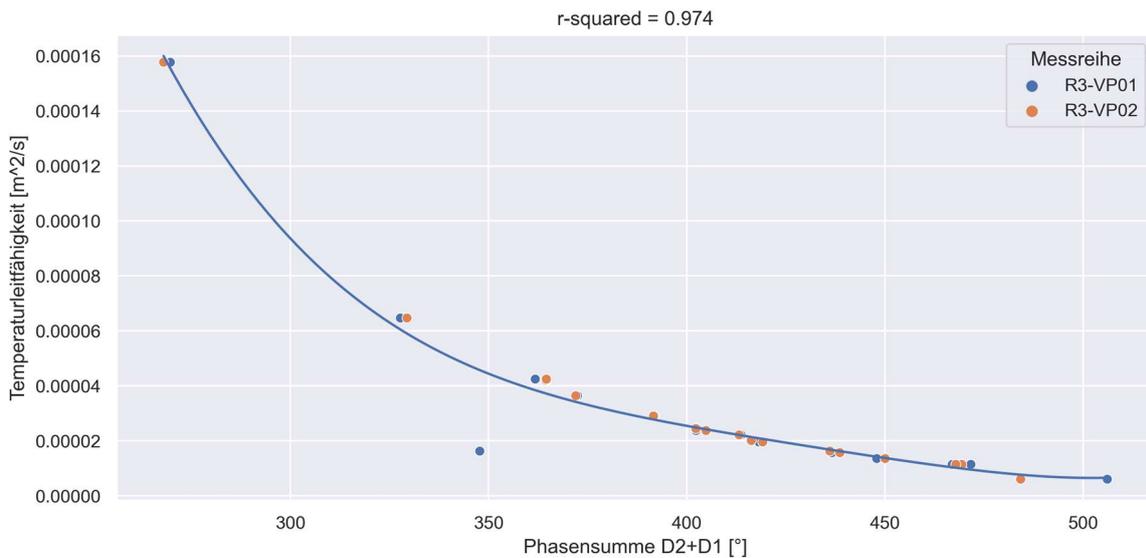


Abbildung 3-17: Temperaturleitfähigkeit über die Phasensumme der Detektoren D1 und D2 mit einer Regression 4. Ordnung

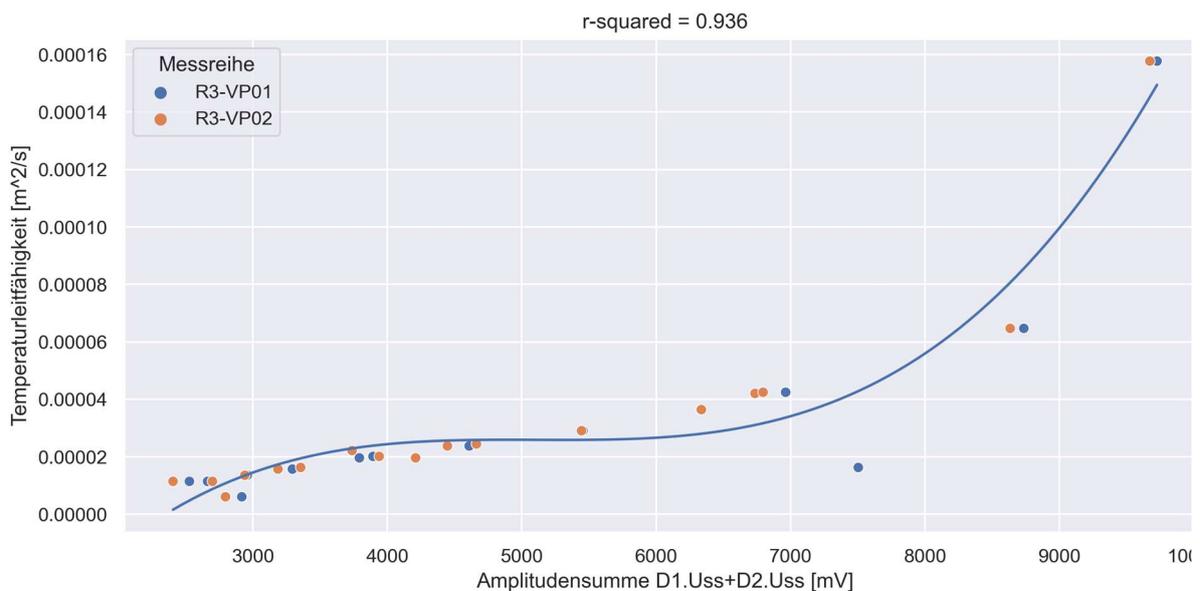


Abbildung 3-18: Temperaturleitfähigkeit über die Amplitudensumme der Detektoren D1 und D2 mit einer Regression 3. Ordnung

Regression für die isobare Wärmekapazität c_p :

In Abbildung 3-19 und Abbildung 3-20 ist die isobare Wärmekapazität über die Phase und die Amplitude des Detektors D1 dargestellt. Die Gleichungen der Regressionen lauten:

$$c_p = 9,3 \cdot 10^5 - 1,82 \cdot 10^4 x + 133,9354 x^2 - 0,4383 x^3 + 0,005 x^4 \quad (1-15)$$

$$c_p = -0,0107 - 5,999 y + 1,0101 y^2 - 4,518 \cdot 10^{-6} y^3 + 6,289 \cdot 10^{-10} y^4 \quad (1-16)$$

Hier bezeichnet x die Phase des Detektors D1 in Grad und y die Amplitude des Detektors D1 in mV. Die mittleren Abweichungen zu den Messdaten liegen für Gleichung 1-15 bei 5 %, für Gleichung 1-16 bei 3,3 % und für deren Mittel bei 4,1 %. Die maximale Abweichung zu den Messwerten beträgt hingegen 64 %, 92 % und 77 %. Ebenso wie bei der isobaren Wärmekapazität ist keine Verringerung der maximalen Abweichungen bei Mittelung der beiden Regressionen zu verzeichnen.

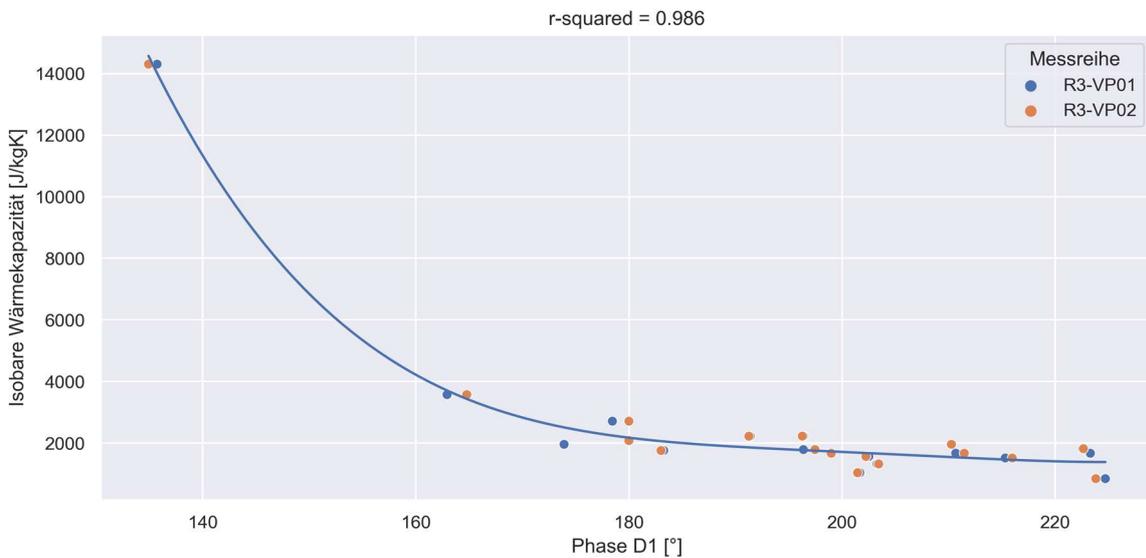


Abbildung 3-19: Isobare Wärmekapazität über die Phase des Detektors D1 mit einer Regression 4. Ordnung

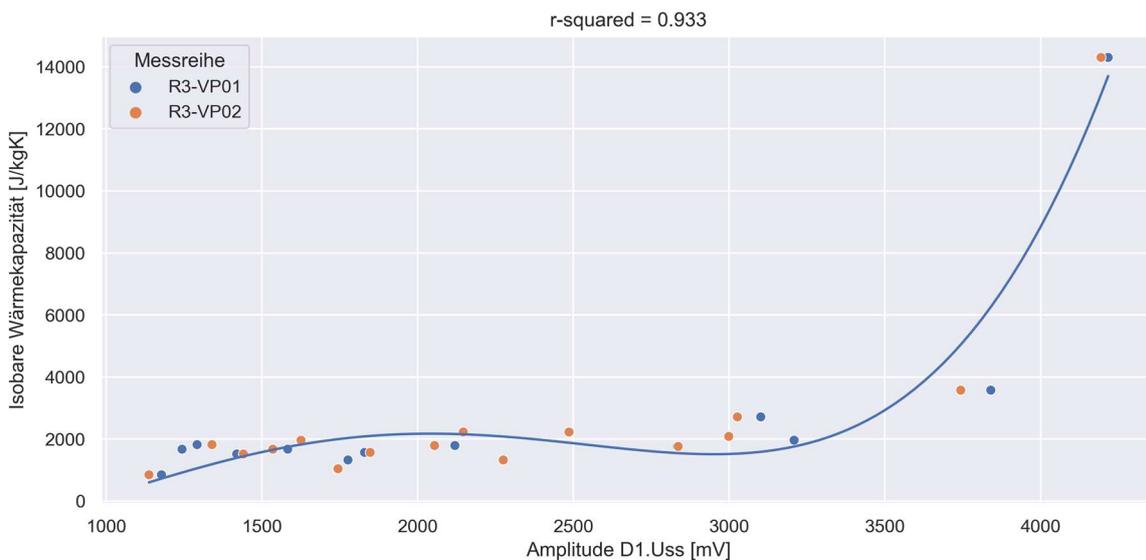


Abbildung 3-20: Isobare Wärmekapazität über die Amplitude des Detektors D1 mit einer Regression 4. Ordnung

Regression für die Dichte ρ :

In Abbildung 3-21 und Abbildung 3-22 ist die Dichte über die Phasensumme und die Amplitudensumme der Detektoren D1 und D2 dargestellt. Die Gleichungen der Regressionen lauten:

$$\rho = -6,7211 + 0,0531 x - 0,0001 x^2 + 1,364 \cdot 10^{-7} x^3 \tag{1-17}$$

$$\rho = 4,7719 - 0,0019 y + 2,953 \cdot 10^{-7} y^2 - 1,549 \cdot 10^{-11} y^3 \tag{1-18}$$

Hier bezeichnet x die Phasen der Detektoren in Grad und y die Amplitudensumme der Detektoren in mV. Die mittleren Abweichungen zu den Messdaten liegen für Gleichung 1-17 bei 3,1 %, für Gleichung 1-16 bei 1,1 % und für deren Mittel bei 2,1 %. Die maximale Abweichung zu den Messwerten beträgt hingegen 41 %, 54 % und 36 %. Es kann eine Verringerung der maximalen Abweichung bei Mittelwertbildung erkannt werden.

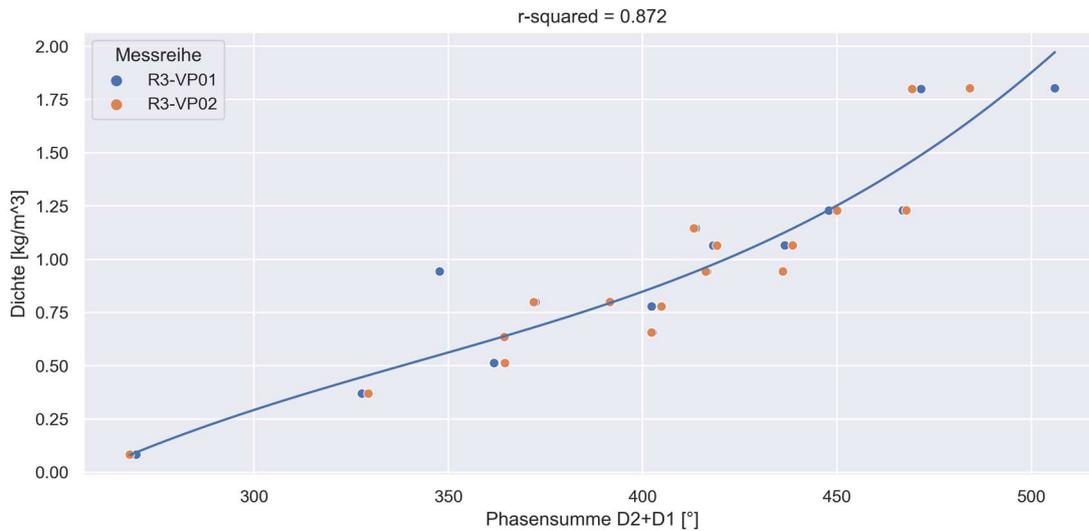


Abbildung 3-21: Dichte des Gases über die Phasensumme der Detektoren D1 und D2 mit einer Regression 3. Ordnung

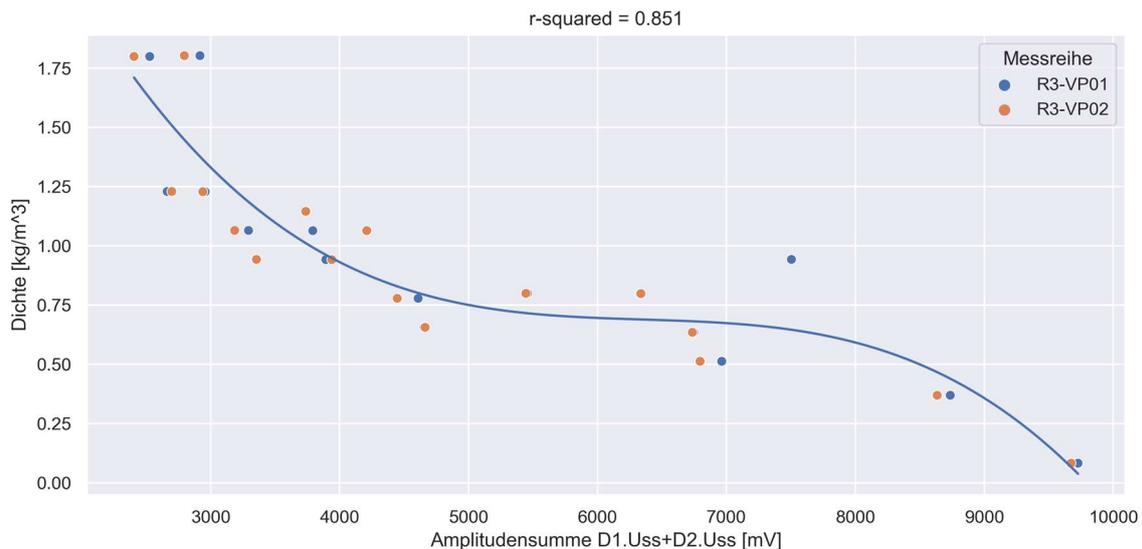


Abbildung 3-22: Dichte des Gases über die Amplitudensumme der Detektoren D1 und D2 mit einer Regression 3. Ordnung

Untersuchung auf Gasmischungen mit hohem CH₄-Gehalt:

Die Regressionen werden im Folgenden mit den Messungen mit 75 % CH₄ oder höher verglichen, um eine Aussage darüber treffen zu können, wie groß die Abweichungen sind und ob damit ein Rückschluss auf das Gas zulässig wäre. Die Abweichungen sowie die niedrigsten und höchsten Werte in Bezug auf Gasmischungen mit einem CH₄-Anteil ≥ 75 % sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Tabelle 3-5: Werte der Regressionen für Temperaturleitfähigkeit a , isobare Wärmeleitfähigkeit c_p und Dichte ρ für Gasmischungen mit CH₄ ≥ 75 %

| | a, Gl 1-13 | c_p, Gl 1-15 | ρ, Gl 1-17 | a, Gl 1-14 | c_p, Gl 1-16 | ρ, Gl 1-18 |
|-----------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Mittlere Abweichung | 7,59 % | 6,2 % | 1,2 % | 6,84 % | 14,2 % | 0,18 % |
| Maximale Abweichung | 181 % | 62 % | 41 % | 163 % | 92 % | 31 % |
| Niedrigster Wert im Bereich | 1,682e-05 | 1524,6 | 0,551 | 1,945e-05 | 1541,63 | 0,646 |
| Höchster Wert im Bereich | 4,573e-05 | 2508,31 | 1,444 | 4,282e-05 | 2170,41 | 1,531 |

Für alle Regressionen zeigt sich, dass in dem Raum zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert sich auch Gasmischungen mit nur 50 % CH₄ und Mischungen, die kein CH₄ enthalten, vorhanden sind. So hat etwa 100 % C₃H₈ einen berechneten Wert für die isobare Wärmekapazität nach Gl. 1-15 von 1728,31 J/kg/K oder 100 % N₂ einen Wert von 1688,93 J/kg/K. Letzterer weicht um über 60 % von seinem theoretischen Wert des Tools Cantera ab. Über die isobare Wärmekapazität kann folglich kein Rückschluss gezogen werden, ob Erdgas vorliegt oder nicht, geschweige denn, welche Konzentration der Komponenten im Gas vorliegen.

Auch für die Dichte liegen die Werte für z. B. reinen Stickstoff bei 0,9392 kg/m³ für Gl. 1-17, 1,01091 kg/m³ für Gl. 1-18, was im Bereich der niedrigsten und höchsten Werte aus Tabelle 3-5 liegt. Ein weiteres Beispiel ist die Gasmischung mit 50 % CH₄, 25 % N₂ und 25 % CO₂, welche Dichte-Werte nach Gl. 1-17 von 0,9833 kg/m³ und nach Gl. 1-18 von 0,8779 kg/m³ besitzt. Folglich kann auch über die Dichte kein Rückschluss gezogen werden, ob es sich bei der Gasmischung um Erdgas handelt.

Für die Temperaturleitfähigkeit zeigt sich ein ähnliches Bild. Die genannte Gasmischung 50 % CH₄, 25 % N₂ und 25 % CO₂ hat Werte nach Gl. 1-13 von 2,0951e-05 m²/s und nach Gl. 1-14 von 2,3267e-05 m²/s, was ebenfalls in dem betrachteten Bereich liegt.

Ergebnis der AP 1.4:

Es wurde gezeigt, dass keine Korrelationen für die einzelnen Gasströme mit den Messwerten vorliegen, ausgenommen für Wasserstoff. Für die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte und die isobare Wärmekapazität konnten Gleichungen aufgestellt werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass es nach derzeitigem Stand mit den vorliegenden Messdaten am ZBT nicht möglich ist, zu ermitteln, ob Erdgas als Gas vorliegt. Folglich ist die Gas Konzentration ebenfalls nicht zu berechnen. Aufgrund der Kürze der Zeit, die der Sensor am ZBT vorlag, konnte kein Algorithmus in den Sensor implementiert werden.

3.5 AP 1.5: Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem Messsystem

Messungen des Systems mit 3/5 Hauptbestandteilen eines Erdgasgemisches und unter Zumischung von Wasserstoff

Wie in AP 1.4 dargelegt wurde, konnte kein Algorithmus für die Erkennung von Erdgas oder der Gaskomponenten im Messsystem implementiert werden. Kurz vor Projektende konnte jedoch noch eine weitere Messreihe mit 14 Messungen aufgenommen werden, die Werte mit hohen Wasserstoffkonzentrationen, sowie 5 Komponenten Gasmischungen enthält. Auf diese Messreihe werden die Regressionen der vorherigen Arbeitspakete angewandt und auf ihre Anwendbarkeit überprüft.

Für die isobare Wärmekapazität stellen sich die größten Fehler in der Vorhersage ein. Die mittlere Abweichung der Funktionen liegt bei 28 % für Gl. 1-15 und 93 % für Gl. 1-16. Die Gleichung Gl. 1-12 für die Wärmeleitfähigkeit kommt allerdings auf geringe mittlere Abweichungen von 1,6 % (maximale Abweichung 18,2 %). Gleichung Gl. 1-13 für die Temperaturleitfähigkeit hat ebenfalls eine sehr geringe mittlere Abweichung von 0,9 % (maximale Abweichung 9,9 %), genauso wie Gl. 1-17 für die Dichte, die eine mittlere Abweichung von 1,2 % (maximale Abweichung 20,2 %) besitzt.

Dies ist exemplarisch für Gl. 1-13 grafisch in Abbildung 3-23 dargestellt. Die Werte liegen gut im dargestellten Verlauf, sie haben erst im niedrigeren Phasensummenbereich ab 300° deutlichere Abweichungen. In diesem Bereich liegen hohe Wasserstoffkonzentrationen von > 50 % vor, in dem bei der Herleitung der Regression nur wenige Datenpunkte vorhanden waren. Weitere Datenpunkte werden benötigt, um die Qualität der Vorhersage weiter zu stützen.

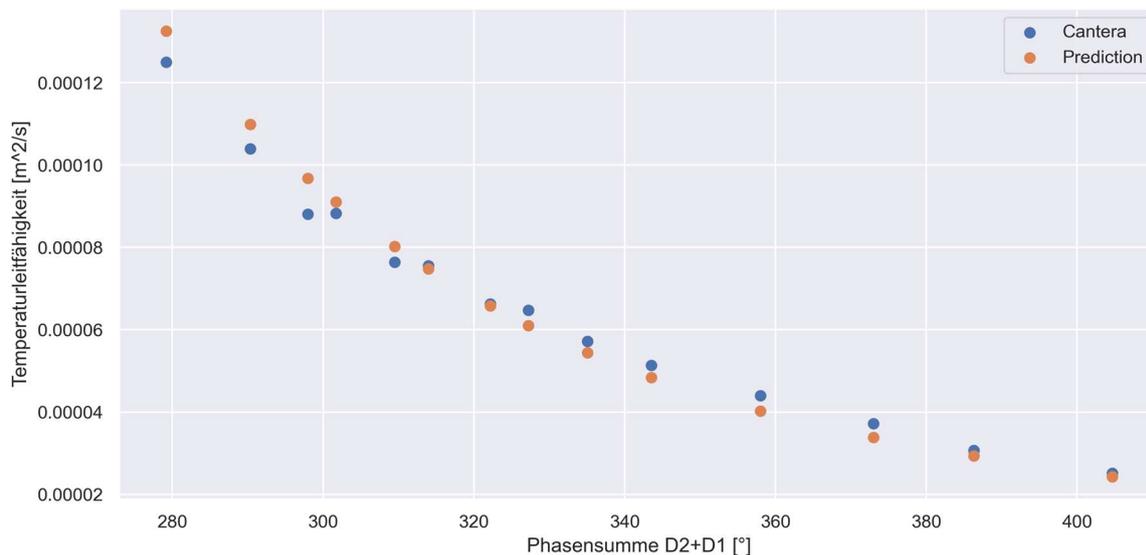


Abbildung 3-23: Vorhersage der Temperaturleitfähigkeit nach Gl. 1-13 und der theoretisch berechnete Wert der Temperaturleitfähigkeit über die Phasensumme der Detektoren D1 und D2

Ergebnis des AP 1.5:

Es konnte gezeigt werden, dass einige Regressionen aus AP 1.4 verwertbare Vorhersagen für eine neue Messreihe liefern, vor allem für die Temperaturleitfähigkeit, die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit. Da eine Implementierung der Algorithmen nicht in das Messsystem erfolgen konnte, konnten die Gleichungen nicht auf ihre Funktion während einer Messung überprüft und validiert werden.

3.6 AP 1.6: Überprüfung des Messgerätes mit Echtgas unter Zudosierung von H₂

Messungen des Systems im Erdgasgemisch unter Zudosierung von Wasserstoff

Infolge der nicht vollständig abgeschlossenen Arbeitspakete 1.4 & 1.5 konnte der Abschlussversuch „AP 1.6 Überprüfung des Messgerätes mit Erdgasgemisch unter Zudosierung von H₂“ nicht durchgeführt werden.

3.7 Zusammenfassung der Arbeiten am ZBT

Am ZBT wurde ein Teststand aufgebaut. Dieser kann Gasgemische mit 5 verschiedenen Gasen erzeugen und nah am „Smart-Gas-Sensor“ zum Abgleich mit den Sensordaten analysieren. Hierzu wurde ein Massen-Spektrometer in den Messstand implementiert und das Sicherheitskonzept umgesetzt. Messungen mit 5 unterschiedlichen Gaskomponenten (Wasserstoff, Propan, Methan, Kohlendioxid und Stickstoff) wurden nach statistischer Versuchsplanung (DoE) durchgeführt. Aufbauend auf einer analytischen Betrachtung der dominierenden Wärmeübertragungsmechanismen des Sensors wurde eine eindimensionale (1-D) Berechnung erstellt. Diese wiederum war Grundlage für die CFD-Simulationen. Zur Entwicklung eines Algorithmus wurden die Sensordaten mit DoE ausgewertet und eine Korrelationsanalyse durchgeführt.

Es wurden Korrelationen zwischen der Gaszusammensetzung, thermodynamischer Größen, dem Phasenversatz und der Amplitudendifferenz ermittelt. Für den neu entwickelten Sensor wurde ein Zusammenhang zwischen Phase, Amplitude und Wärmeleitfähigkeit, sowie der Wärmekapazität gefunden. Die Gasanteile, bis auf den Anteil von Wasserstoff, scheinen hingegen keine direkte Korrelation mit den Messwerten aufzuweisen. Bedingt durch diese fehlenden Korrelationen und die starke Querempfindlichkeit des Gassensors auf die unterschiedlichen Gaskomponenten, besonders von Methan und Stickstoff, konnte die „Entwicklung des Algorithmus aus den Sensordaten zum Rückschluss auf das Gasgemisch“ innerhalb der Projektlaufzeit nicht vollständig abgeschlossen werden. Infolgedessen fehlt auch der Abschlussversuch „AP 1.6 Überprüfung des Messgerätes mit Erdgasgemisch unter Zudosierung von H₂“.

4 Ergebnisse von Hahn-Schickard

4.1 Evaluierung von Sensoren: Bestimmung der Gaskonzentration

Für die Gasmesstechnik wurden geeignete sensorische Messverfahren untersucht. Neben der Messauflösung wurden als weitere Auswahlkriterien Größe, mögliche Integration, Verträglichkeit mit Brenngasen und Lebensdauer betrachtet. Zur Messung der Viskosität eröffnet insbesondere die MEMS Technologie die Möglichkeit, die geringen Reibungskräfte von Gasen zu messen. Weit verbreitet ist die Technik der Balkenschwinger (sogenannte Cantilever). Ausgewertet wird das Phasensignal zwischen Anregung und der Balkenposition aufgrund der gasabhängigen Dämpfung aus der auf die Viskosität geschlossen wird. Insbesondere wird berichtet, mit einer Balkenstruktur die für AFM (Atomic Force Microscopy) eingesetzt wird, Dichte und Viskosität gleichzeitig messen zu können. Es wurden verschiedene Sensoren recherchiert: Interessant erschien das MEMS Cantilever-Array mit 4 Biegebalken der AMG Technology Ltd., Botevgrad in Bulgarien, das für die Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) angeboten wird. Die in Serie beschalteten bimorphen Aktuator-Biegebalken werden durch einen Heizstrom ausgelenkt und ihre piezoresistiven Sensoren werden in einer Brückenschaltung ausgelesen. Die Cantilever einer solchen Vierergruppe schwingen bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen (Abbildung 4-1). Vorteil der monolithischen piezoresistiven Cantilever ist ihre Driftfreiheit (Silizium-Einkristall), die galvanische Trennung zwischen Aktor und Sensor sowie ihre beachtlich hohe Resonanzfrequenz bei (70...98) kHz. Es wurden einige Sensoren der AMG Technology Ltd. beschafft und bei Hahn-Schickard ausführlich charakterisiert.

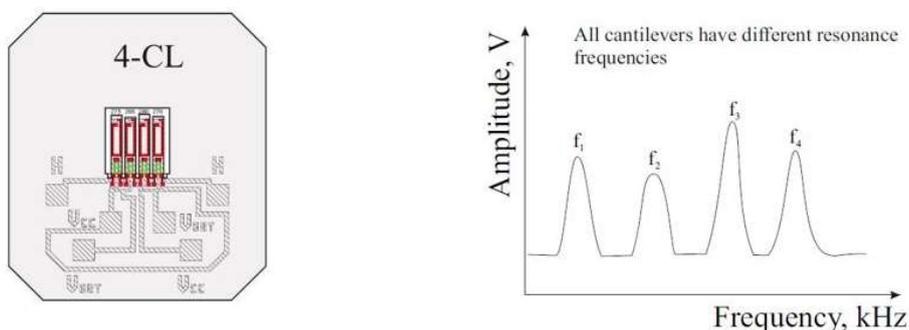


Abbildung 4-1: Design eines 4-fach Cantilevers-Sensor der AMG Technology Ltd. und das erwartete Spektrum

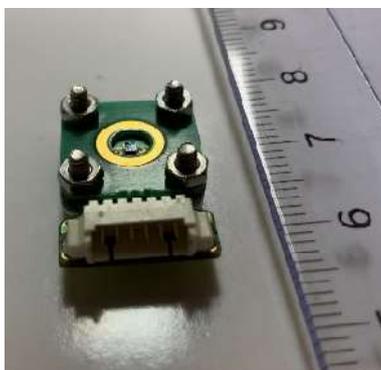
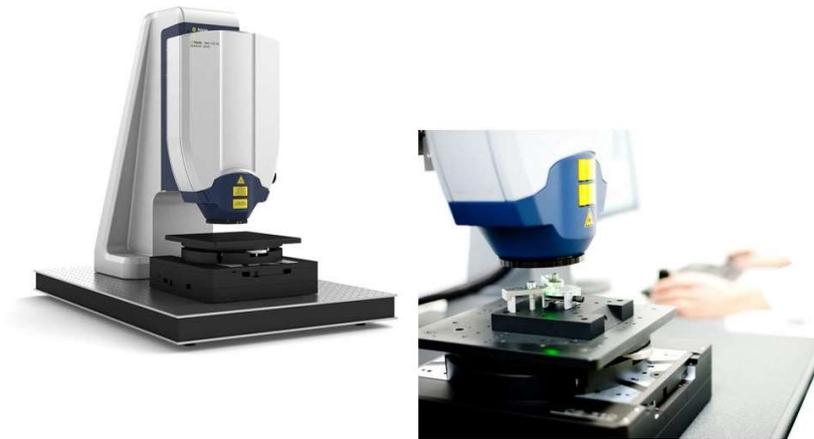


Abbildung 4-2: Cantilever-Sensor der AMG Technology Ltd. in einem stapelbaren einfachen Leiterplatten-Gehäuse

Zur ersten vereinfachten Charakterisierung wurde ein Polytec MSA-100-3D Laser Vibrometer benutzt, um die natürlichen Eigen-Resonanzen der Cantilever zu bestimmen (Abbildung 4-3).



Polytec MSA-100-3D Micro System Analyzer

Abbildung 4-3: Darstellung der Messvorrichtung zur Bestimmung der Resonanz-Frequenzen der Cantilever

Es wurden unterschiedliche Frequenz-Scans durchgeführt, um die verschiedenen Cantilever- Varianten zu charakterisieren. Der Laser-Spot wird dafür an der Cantilever-Spitze positioniert, wo die höchste Auslenkungs-Amplitude zu erwarten ist. Generell bestehen zwei Möglichkeiten, derartige MEMS Cantilever anzuregen: Allein die brownische Molekularbewegung der Luft-Moleküle erzeugt genügend große Stoßenergie auf die Cantilever, um diese in ihrer Eigenresonanz anzuregen: Diese Auslenkungen befinden sich im pm-Bereich und sind bereits mit der hochempfindlichen Laseroptik des Michelson-Interferrometers im Polytec MSA-100-3D Laser Vibrometer detektierbar. Wird der Sensor elektrisch angeschlossen, so kann der Referenz-Oszillator des Polytec MSA-100-3D ein Amplituden-Signal mit Offset generieren: Der Offset wird zwingend von einem thermisch arbeitenden bimorphen Aktuator benötigt, damit dieser auf der Anregungsfrequenz schwingt. Beispielhaft ist in Abbildung 4-4 das Antwort-Signal (Amplitude und Phase) eines Cantilervers präsentiert.

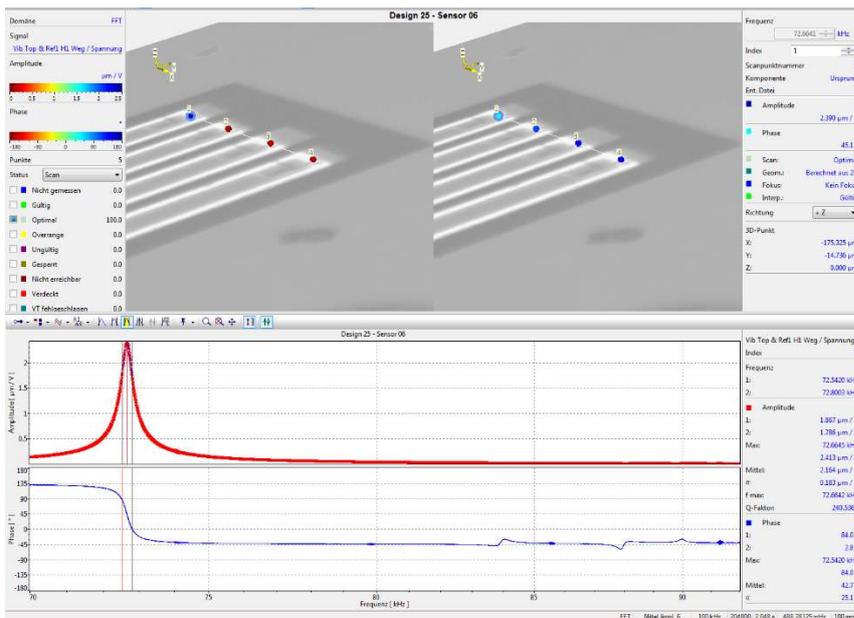


Abbildung 4-4: Darstellung des Sensor-Chips und der Messvorrichtung zur Bestimmung der Resonanz-Frequenzen der Cantilever in der Ergebnis-Analyse mit der Auswertesoftware des Polytec-Laservibrometers

Die Abbildung zeigt oben die Positionen der Sensor-Spots auf den Cantilever-Spitzen im Betrachtungs-Monitor und unten die ermittelte Resonanz-Frequenz für den linken Cantilever (Mess-Spot 1) auf $f=72,66\text{kHz}$ und den zugehörigen Phasensprung. Im weiteren Frequenzverlauf sind die zu erwartenden Eigen-Resonanzen der 3 benachbarten Cantileverer als winzige Phasensprünge erkennbar, die durch Übersprechen über den Silizium-Bulk in Cantilever 1 eingekoppelt werden.

Abbildung 4-4 zeigt:

- Breiter Frequenzbereich ohne aktive **Heizeranregung** unter Umgebungsbedingungen
- Die brownsche Molekularbewegung überträgt Stöße auf die Cantilever - sie vibrieren mit ihrer **Eigenresonanz**.
- Vibrometer misst die Resonanzspitzen über das Rauschband (Amplituden im Pikometer-Bereich).
- Resonanzfrequenzen zwischen 70 und 89 kHz
- Wiederholung des Experimentes mit **Heizeranregung** (Generator von MSA-100: Amplitude: 1V, Offset 1V (2V Spitze-Spitze)
- Das obere Foto zeigt die Position der Lasermesspunkte.

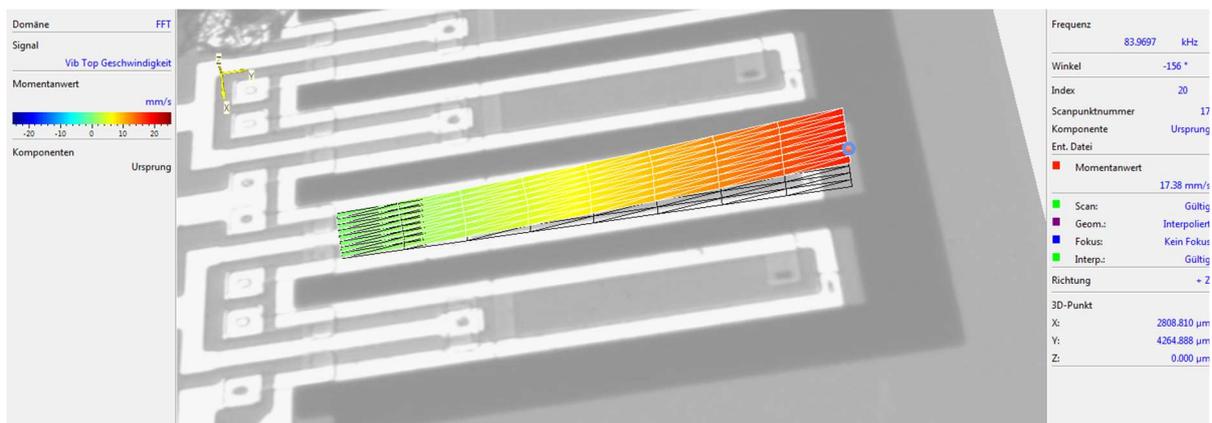


Abbildung 4-5: Visualisierung der Auslenkung eines Cantilevers bei seiner Resonanz-Frequenz, mithilfe eines Flächen-Scans über 81 Messpunkte auf der Cantilever-Oberfläche

Werden die Cantilever innerhalb eines Magnetfeld positioniert, so erhöhte sich aufgrund der Lorentz-Kraft des Stromflusses die Aktuator-Auslenkung im Resonanz Peak der Cantilever auf eine 7-fach höhere Amplitude unter unseren Versuchsbedingungen. Legt man die Einzelmessungen der Mess-Spots nach Abbildung 4-4 für die 4 Biegebalken übereinander, erhält man das in Abbildung 4-6 dargestellte Frequenz-Spektrum für den Sensor.

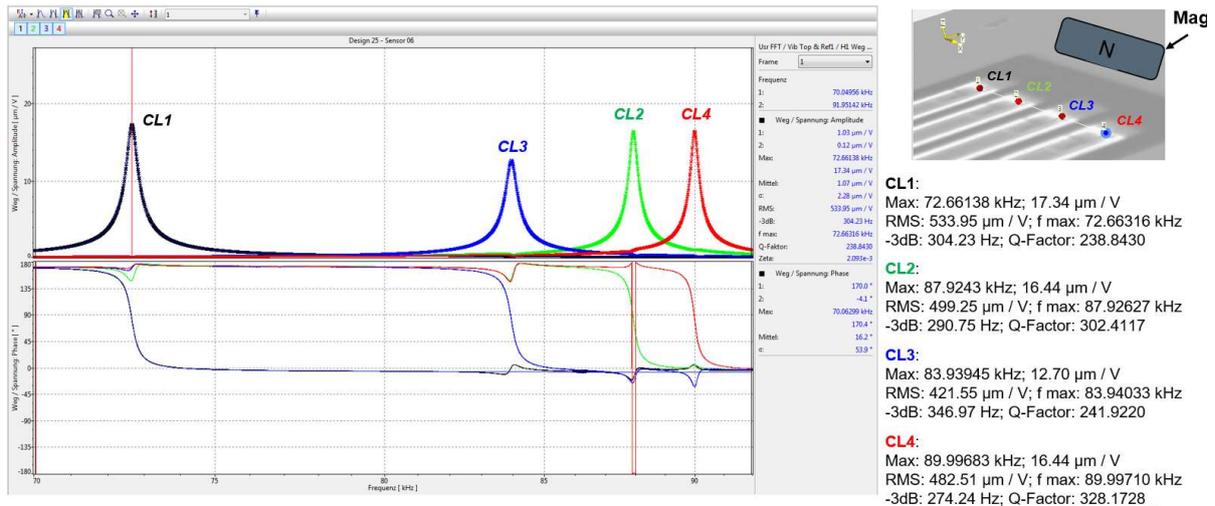


Abbildung 4-6: Ermittelte Eigenresonanzen der 4 Cantilever am Sensor-Chip 4-CL (Design 25, Sensor 06) der AMG-te: 7-fache Erhöhung der Auslenkung durch Betrieb innerhalb eines starken Magnetfeldes mit einer Polung wie oben rechts symbolisch dargestellt

In Vorversuchen konnte Hahn-Schickard mit einer kapazitiven MEMS-Messtruktur eine simultane Dichte- und Viskositätsmessung in der Gasphase zeigen. Dazu wurde das Sensorelement als mechanischer Oszillator in einer zeitkontinuierlichen Phasenregelschleife betrieben und ein in der Inertialsensorik etabliertes Delta-Sigma Closed-Loop Ausleseverfahren an die Erfordernisse zur Bestimmung von Gaseigenschaften angepasst.

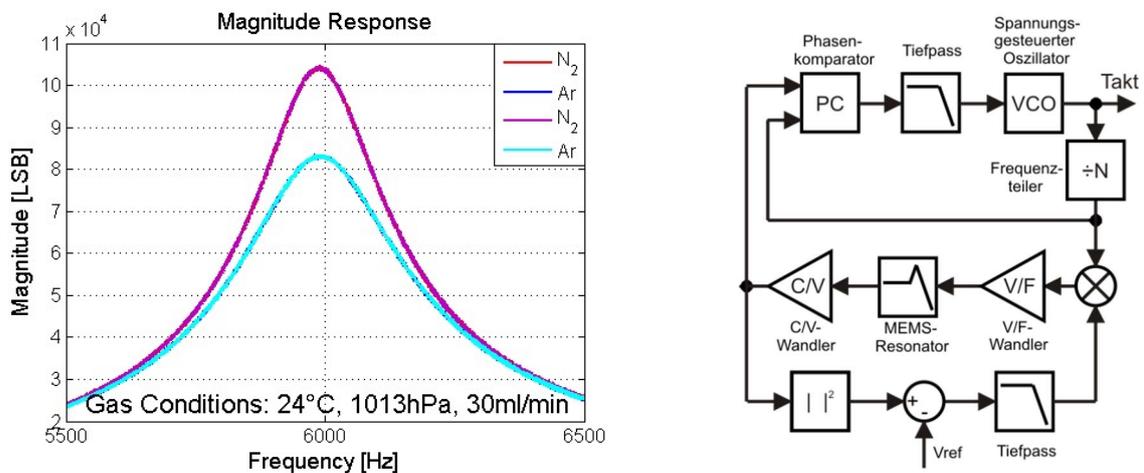


Abbildung 4-7: Links: gemessener Frequenzgang für Argon bzw. Stickstoff (Frequenz-Sweep von 5500 bis 6500 Hz). Rechts: Mikromechanischer Resonator in Phasenregelschleife mit automatischer Amplitudenregelung

Die Messungen zeigten qualitativ die erwartungsgemäße Änderung der Dämpfung: Unter Ar ist die Dämpfung deutlich höher als in N₂. Die gemessenen Güten liegen für Ar bei 20,07 und für N₂ bei 25,31. Nach der Theorie verhält sich das Verhältnis der Viskosität proportional zum Verhältnis der Resonanz-Güten. Erwartet wurde ein Verhältnis von 1,27, gemessen wurde der nahezu identische Wert von 1,26.

$$\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{N_2}} = \frac{Q_{N_2}}{Q_{Ar}} = 1,27$$

Um den neuen bimorphen Cantilever-Sensor der AMG-Technologie im Laboraufbau elektrisch auslesen zu können, wurde der vorhandene Messplatz zur thermischen Gasanalyse erweitert. Dazu musste sowohl ein Mess-Adapter gefertigt als auch eine Lock-in Technologie integriert werden.

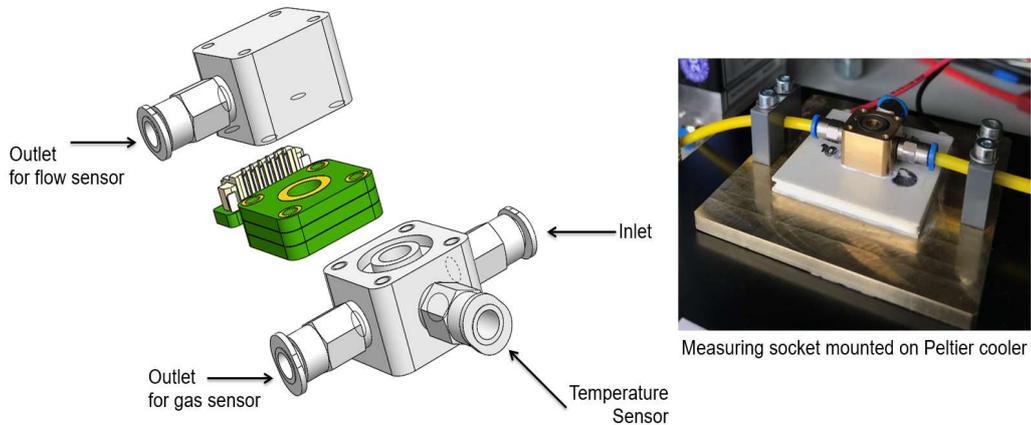


Abbildung 4-8: Links: Messadapter für den Cantilever-Sensor der AMG-te, rechts: Montierter Adapter zur genauen Temperierung auf einen Peltier-Kühler montiert und über Schläuche am Prüfgas angeschlossen

Der mechanische Aufwand zur Integration der Lock-in Technologie für die Cantilever-Sensoren war groß, da die bisher verwendeten Auslese-Prinzipien für die thermischen Sensoren sehr unterschiedlich sind. Das Messprogramm wurde entsprechend erweitert.

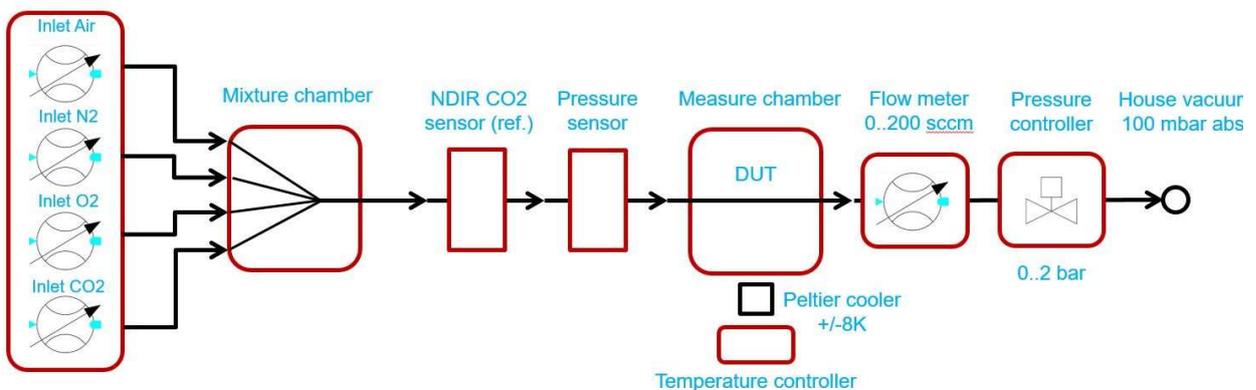


Abbildung 4-9: Schematischer Aufbau des Messplatzes

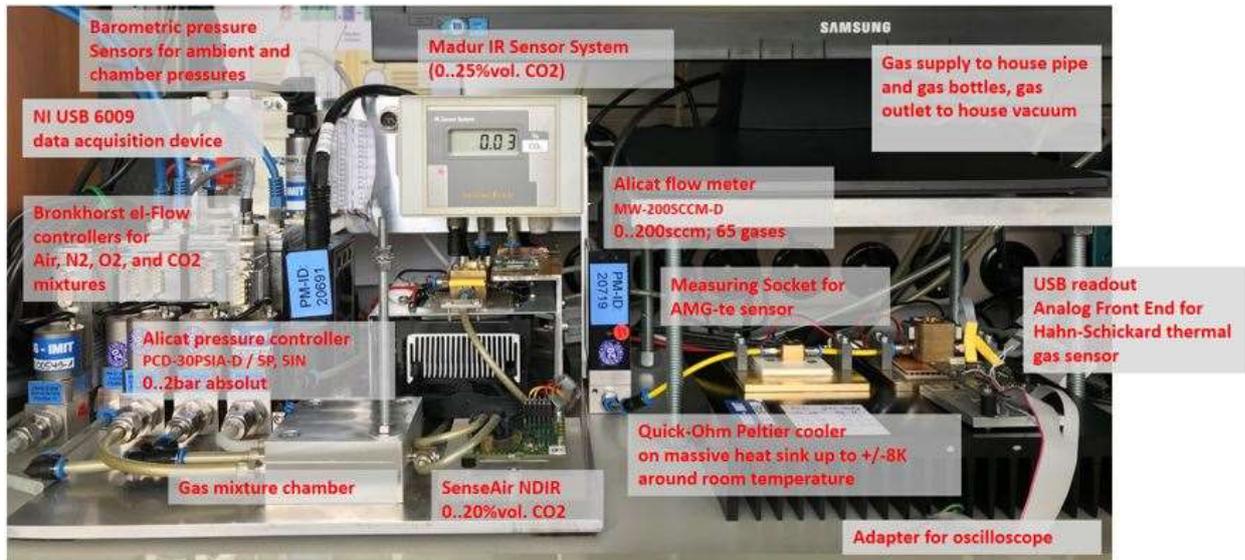


Abbildung 4-10: Aufbau des Messplatzes im erklärenden Foto

Mithilfe von LabView wurde der Lock-in Verstärker SignalRecovery SR7280 programmiert und es konnten Amplituden- und Phasen-Spektren aufgenommen werden. Das Arbeitspaket AP 2.1: Recherche und Evaluierung verfügbarer H₂, CO₂ und Dichte-Sensoren wurde auf einen MEMS Cantilever AFM-Sensor fokussiert, der sehr vielversprechend war. Dieser Sensor sollte später ins Messgerät integriert werden. Der Sensorik-Markt wurde ständig beobachtet und im Projektverlauf wurden weitere Sensoren evaluiert, wobei die Verwendung von noch nicht kommerziell verfügbarer Sensoren durchaus komplexen Aufwand bedeutet. Wasserstoff-Sensoren sind rar, und falls sie erhältlich sind, besitzen sie große Dimensionen und haben einen hohen Preis. Aus diesem Grund wurde der AMG-te Cantilever-Sensor präferiert, da CO₂ und H₂-Konzentrationen prinzipiell mit einem Sensor-Chip bestimmt werden können.

Der zur Messung der CO₂ Konzentration ausgewählte MEMS Cantilever-Sensor wurde unter Einfluss von Druck und Temperatur charakterisiert, um eventuelle Querempfindlichkeiten bestimmen zu können. Die Messungen sind in Abbildung 4-11 dargestellt.

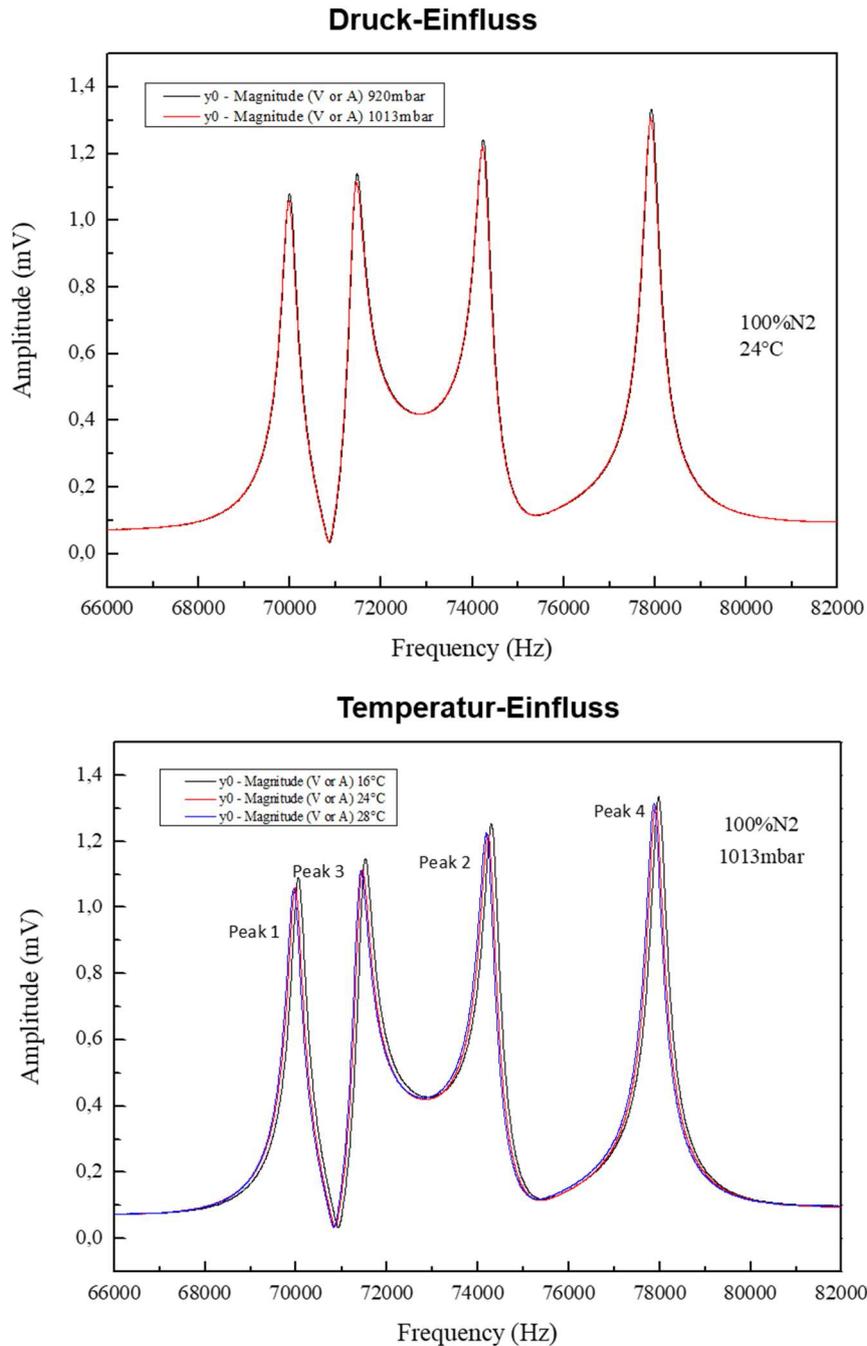


Abbildung 4-11: Antwortsignal des 4-Cantilever-Sensors in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Der Gasdruck im Arbeitsbereich scheint kaum Einfluss auf die Resonanz-Amplitude zu haben. Es ist ein minimaler Shift der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten.

Daraufhin wurden Messreihen unter konstantem Druck und konstanter Temperatur bei variiertem CO₂-Konzentration aufgenommen. Abbildung 4-12 zeigt, dass die Cantilever-Sensoren leider keine signifikante Signaländerung mit steigender CO₂-Konzentration aufweisen. Unter diesen Bedingungen wurde eine Recherche zum Ersatz des Cantilever-Sensors durchgeführt und der Umwelt Sensor BME 680 der Firma BOSCH ausgewählt.

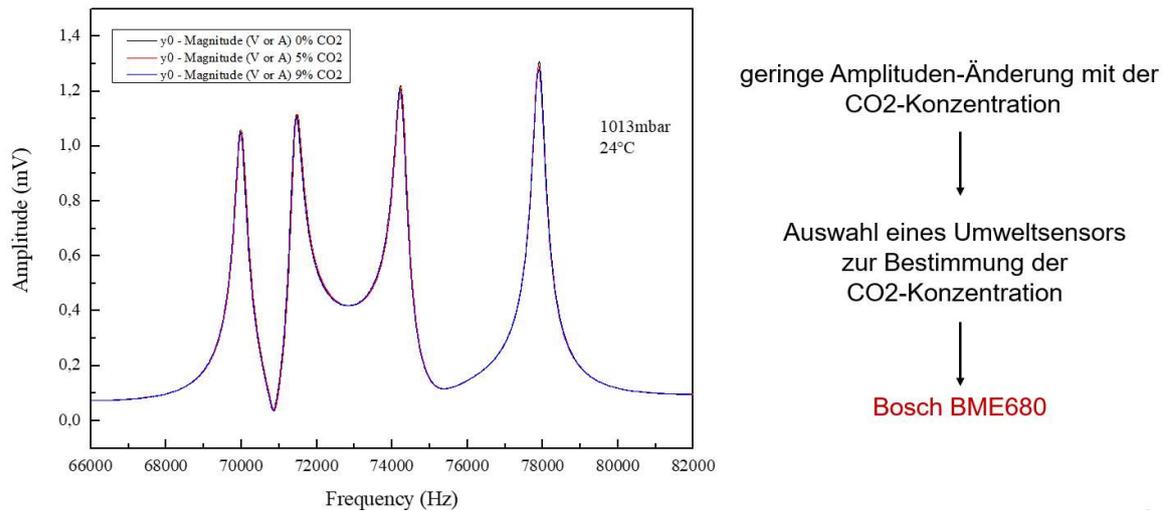


Abbildung 4-12: Zu geringe Änderung der Resonanz-Amplitude des 4-Finger Cantilever-Sensors in Abhängigkeit der CO₂-Konzentration: Auswahl des Bosch BME 680 Umweltsensors mit integrierter Gasmessung nach dem Metalloxid (MOX)- Messverfahren

4.2 Optimierter thermischer Gas-Sensor

4.2.1 Der Sensor Chip

Zur Messung des gasartabhängigen Wärmetransports 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 4-13). Die Dicke dieser Strukturen beträgt 8 µm.

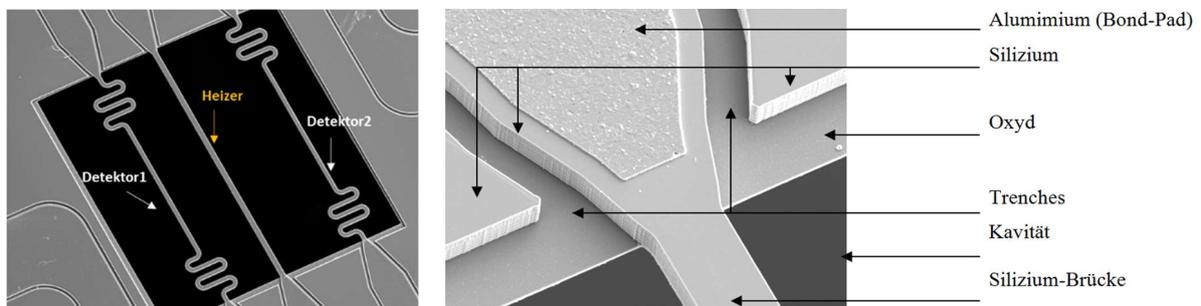


Abbildung 4-13: MEMS Draht-Sensor mit 8 µm dicken Brücken-Strukturen (links), Ausschnitts-Vergrößerung der Struktur (rechts), REM-Aufnahme (Raster-Elektronen-Mikroskop)

Der mittlere Draht (Heizer) wird mit einem periodischen Heizsignal beaufschlagt. Der Wärmeübertrag erfolgt über die unbekannt Wärmeübergänge vom Heizer ins zu analysierende Gas und vom Gas in den Sensor-Draht (Detektor). Durch die Messung der Temperatur-Antwort mit zwei identischen Sensor-Drähten (Detektor1 und 2) in unterschiedlichen Abständen zum Heizer lassen sich die unbekannt Wärmeübergänge in der Messanordnung zum großen Teil eliminieren (siehe unten: Wärmeübergänge und „Time of Flight“). Phase und Amplitude der beiden Sensorsignale sind im Wesentlichen von der Wärmeübertragung durch das Gas abhängig. Eine einfache Darstellung der Signal-Änderung an beiden Detektoren zum Verständnis des Verfahrens ist in Abbildung 4-14 präsentiert. Das Gas dämpft als Tiefpass die erzeugte Wärme-Welle. Die Amplitude des Signals verringert sich auf dem Weg zum Detektor. Je größer der Abstand zwischen dem Ort der Wärmequelle (am

Heizer) und der Detektion ist, desto mehr verringert sich die Amplitude des Signales während sich die Phasenverschiebung vergrößert.

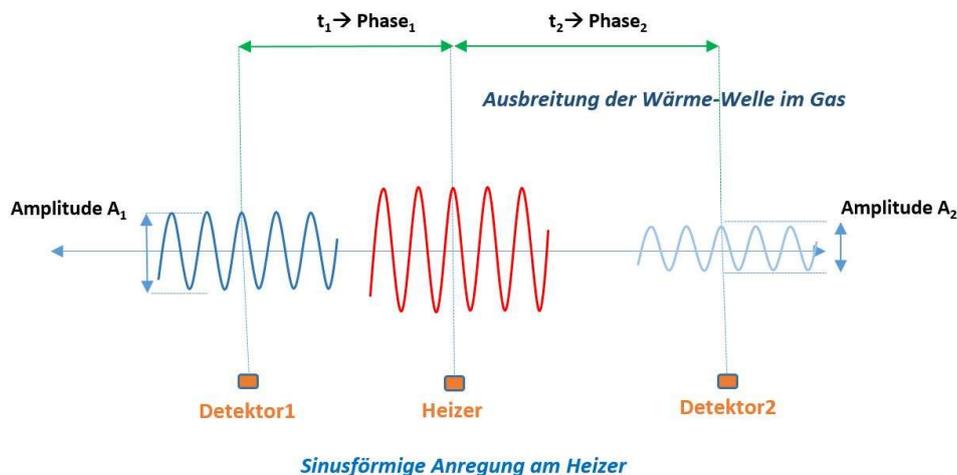


Abbildung 4-14: Darstellung der Signal-Änderungen in Abhängigkeit des Detektors-Heizer Abstandes für ein Gas

Die Werte der Parameter **Amplitude**, **Phase** und **Offset** des Signals am Detektor sind abhängig von den thermischen Eigenschaften des Gases und/oder Gasgemisches.

4.2.2 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit bei sinusförmiger Heizleistung kann zur Beschreibung des sich ausbreitenden Temperaturfeldes ein Modell nach [12] herangezogen werden.

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

$$T(x, t) = T_m + T_A \cdot \eta \cdot e^{-k_1 \cdot x} \cdot \sin(2\pi f \cdot t - (k_1 \cdot x + \epsilon)) \quad (11)$$

Hinweis: Ein unendlich langer dünner runder Stab besitzt Rotationssymmetrie und lässt sich mit den Differentialgleichungssystemen der Wärmelehre am einfachsten rechnen. Das darauf abstrahierte Aspekt-Verhältnis stimmt am besten mit unserem Sensor-Heizdraht überein.

Das Temperaturfeld erfährt abhängig vom zurückgelegten Weg x durch das Medium 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 von der Temperaturleitfähigkeit a , der Kreisfrequenz ω und somit von der Anregungsfrequenz f ab:

$$k_1 = \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot a}} = \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \quad (12)$$

Um die Temperaturleitfähigkeit nach dem oben genannten Modell zu bestimmen, ist die Auswertung der Phasenverschiebung ausreichend. Die gesamte Phasenverschiebung in (11) beträgt:

$$\Delta\varphi = k_1 \cdot x + \epsilon \quad (13)$$

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

$$\Delta\varphi(x_2) - \Delta\varphi(x_1) = (k_1 \cdot x_2 + \epsilon) - (k_1 \cdot x_1 + \epsilon) \quad (14)$$

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

$$\Delta\varphi_{12} = k_1 \cdot \Delta x_{12} \quad (15)$$

und mit (12) ergibt sich:

$$\Delta\varphi_{12} = \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{a}} \cdot \Delta x_{12} \quad (16)$$

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

$$a = \pi \cdot f \cdot \frac{\Delta x_{12}^2}{\Delta\varphi_{12}^2} \quad (17)$$

Liegen die Phasenverschiebungen im Gradmaß vor, so gilt die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit aus der Phasenverschiebung:

$$a = \frac{180^{\circ 2} \cdot f}{\pi} \cdot \frac{\Delta x_{12}^2}{\Delta\varphi_{12}^2} \quad (18)$$

Diese Berechnungen waren Grundlage für die erzielten Ergebnisse innerhalb der Sensor-Entwicklung und Optimierung des thermischen Gas Sensor Designs.

Eine Optimierung des MEMS-basierten thermischen Sensors zur Bestimmung der Gas-Eigenschaften wird mit Temperaturdetektoren auf Basis von Thermopiles in Dünnschicht-Membran-Technologie gesehen. Die Erhöhung der Sensitivität bei der Messung des gasartabhängigen Wärmetransports sollte mit dieser Technologie wesentlich verbessert werden können. Aufgrund der Dünnschicht-Membran von nur 2 μm Dicke wird die thermische Masse entscheidend verringert, wodurch sich die Ansprechzeit verringert und die Sensitivität erhöht, was neue Auswerte-Möglichkeiten eröffnet. Da die Membran einen parasitären Quereffekt darstellt, sollen im lateralen Gebiet zwischen Heizer und Detektoren analog zum Draht-Sensor Löcher strukturiert werden. Auch das grundsätzliche Design soll sich an die bewährte Drahtsensor-Struktur anlehnen, um eine kurze Entwicklungszeit zu gewährleisten. Die zum Heizer beidseitig in unterschiedlichen Abständen angeordneten Detektor-Drähte werden durch Thermopile Strukturen ersetzt, die auf seitlich aufgespannten Membranflächen liegen und bis zum Grubenrand reichen.

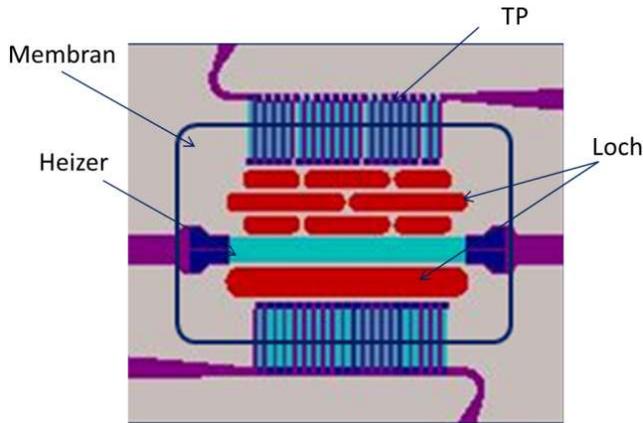
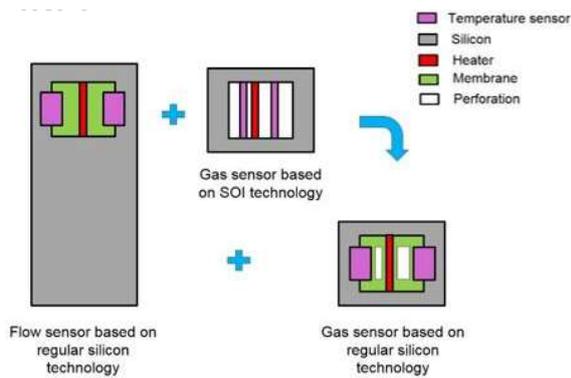


Abbildung 4-15: Schematische Darstellung des Sensors zur Messung von Gaseigenschaften auf Basis von Dünnschicht-Membran und Thermopile-Strukturen

Zur Identifizierung eines optimalen Designs wurde eine Parameter-Simulation auf Basis der Hahn-Schickard Design Rules zur Silizium-Prozessierung durchgeführt. Dafür wurden die Layout-Dimensionen: Membran-Größe, Loch-Größe, Anzahl, Abstand zwischen Heizer und Thermophile parametrisiert, mit ANSYS Workbench simuliert und die Ziel-Parameter Wärmeübertragung und mechanischer Stress in Diagrammen aufgetragen.



Design Parameter

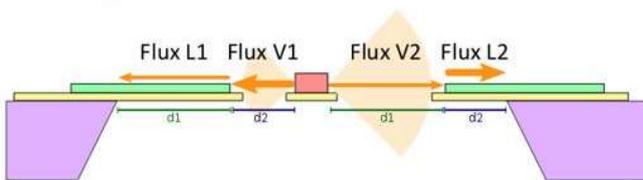


Abbildung 4-16: Analogie zwischen Membran-Sensor und Draht-Sensor mit den variablen Geometrie-Parametern, die ausgewählt wurden, um eine optimale Perforierung der Membran zur Signal-Erhöhung zu erzielen

Die variablen Parameter sind in Abbildung 4-17 dargestellt.

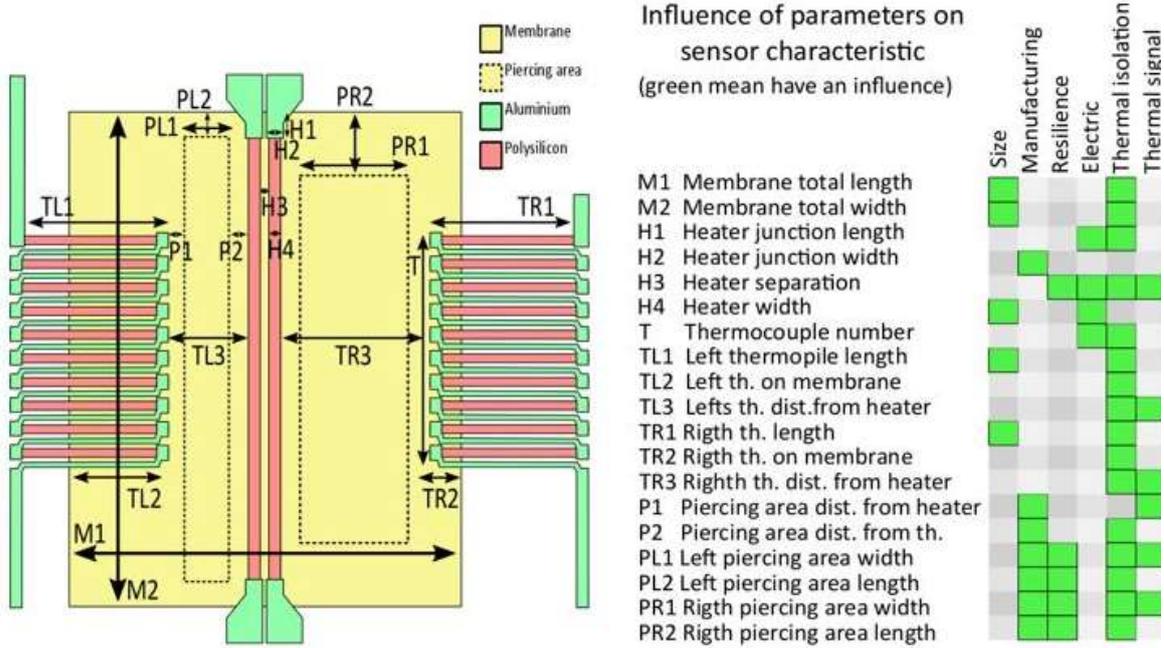


Abbildung 4-17: Darstellung der Parameter-Matrix zur Optimierung des Sensor-Designs für die Simulationen mit Rücksicht auf Größe, Stabilität, Widerstände, thermische Isolierung, technologische Prozessierbarkeit, thermisches Signal

Abbildung 4-18 zeigt beispielhaft das parametrisierte Design und Simulations-Ergebnisse zur mechanischen Deformierung als Funktion des inneren Stresses der Membran in Abhängigkeit des Schichtaufbaus und der Membran-Perforierung. Zur Abbildung der Parameter-Variation wurde eine Simulationsmatrix mit dem Ziel erstellt, das Optimum zwischen stabiler Membran und niedrigster Wärmeleitung zu finden.



| | Material | | | Unit | |
|----------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | Aluminium 300nm | Polysilicon 200nm | Equivalent M : 128,26nm | | |
| Mass Density | 2,69978 | 2,33 | 2,4992383 | g·cm ⁻³ | |
| Molar heat capacity | 24,24889998 | 19,716021 | 21,79053708 | J/(mol·K) | |
| Mass heat capacity | 898,7218126 | 702 | 792,0306518 | J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹ | |
| Thermal conductivity | U | 236,2 | 125 | 175,8893281 | W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| | V | 236,2 | 125 | 44,6881815 | W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| | W | 236,2 | 125 | 276,9360956 | W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| Thermal expansion | U | 23,1 | 2,76 | bilame effect 1 | µm/(m·K) |
| | V | 23,1 | 2,76 | bilame effect 1 | µm/(m·K) |
| | W | 23,1 | 2,76 | bilame effect 1 | µm/(m·K) |
| Thickness | 0,000000003 | 0,000000002 | 1,2826E-09 | m | |
| Width | 4,5E-09 | 0,000000008 | 0,000000023 | m | |

Material Parameter

Abbildung 4-18: Beispiel einer Vernetzung mit entsprechenden physikalischen Material-Parametern zur Simulation von Stress und Deformierung der perforierten Membran

Aufgrund der Simulationsergebnisse wurden ausgewählte Designs ins Layout übertragen und in einer Nomenklatur entsprechend der Parameter-Variation benannt (Abbildung 4-19). Zur Validierung der Simulation wurde eine Maske mit Membran-Teststrukturen erstellt, um an unterschiedlichen Membran-Schichten und Perforationen den Membran-Stress zu überprüfen und die Belastbarkeit dieser zu bestimmen. Das Design ist ebenfalls an die Art des Gases (CO_2 oder H_2) gekoppelt.

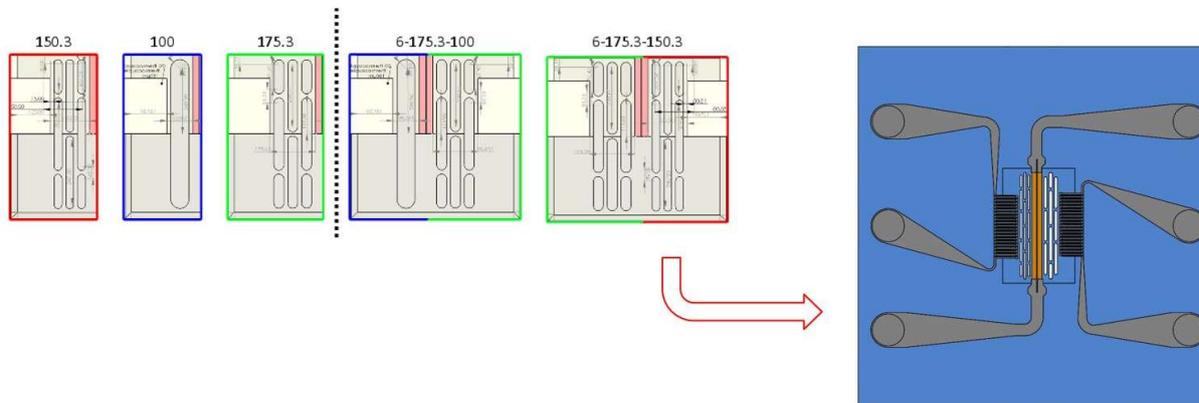


Abbildung 4-19: Aus der Nomenklatur der Parameter-Simulation wurden die ins Masken-Layout übertragenen Namen der Sensor-Typen abgeleitet

Das rechte Bild in Abbildung 4-19 zeigt ein Beispiel für ein optimiertes Sensor-Design.

Nach Simulation und Design mehrerer MEMS Sensorvarianten wurden in einem Reinraum-Prozessdurchlauf einige Wafer gefertigt. Vorher erfolgte die Prozessoptimierung des Membran-Schichtaufbaus in separaten Versuchs-Durchläufen. Zu Beginn wurden Verwölbung und mechanische Stabilität ganzflächiger Membranen untersucht, um letztlich einen zielführenden Schichtaufbau mit geringem intrinsischem Stress im Hinblick auf die zukünftige Membran-Perforierung auszuwählen (Abbildung 4-21). Der Schichtaufbau mit stöchiometrischem Silizium-Nitrid zeigt die beste Performance. Low Stress Silizium-Nitrid hingegen zeigt eine hohe Deformierung der Membran, so dass dieser Ansatz nicht weiterverfolgt werden kann.

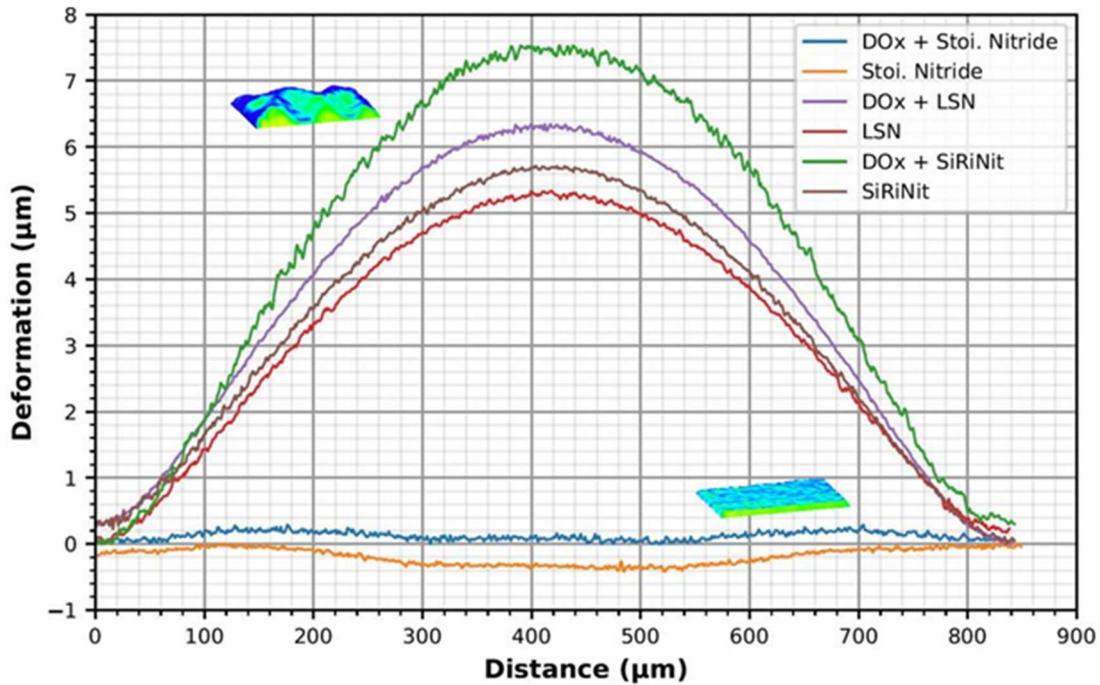


Abbildung 4-20: Bestimmung der Membran-Verwölbung am Profilometer

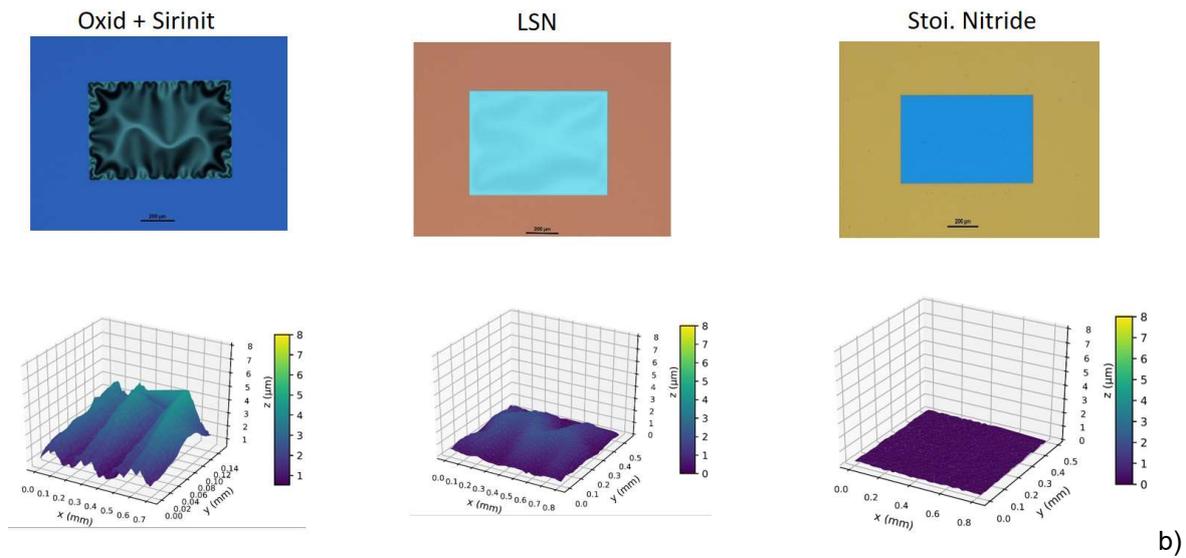


Abbildung 4-21: 3D-Scan der Membranen in Abhängigkeit vom Schichtaufbau der Membranen und Analyse der Topographie mit OriginLab

Entsprechend der ausgewählten Schicht-Zusammensetzung und ihrer angepassten -Dicken für stabile glatte Membranen wurden diese hergestellt und in einem Trockenätzprozess perforiert (Abbildung 4-21). Durch den verbleibenden Stress in der Membran sind in Abhängigkeit des Perforations-Designs Verwölbungen zu beobachten, wobei die Strukturen mit vielen gleichmäßig verteilten kleineren Löchern robuster sind als solche mit durchgehenden Schlitzen. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde das Membran-Layout optimiert.

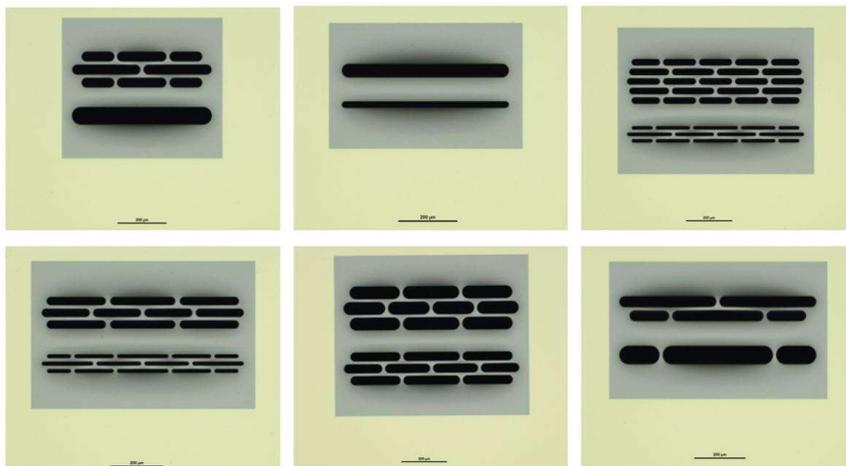


Abbildung 4-22:
Unterschiedliche
Perforations-Layouts
zur Analyse der
mechanischen
Membran-Stabilität

Die dunklen Verfärbungen der Membran im Bereich zu dem Perforationslöchern in Mikroskop-Auflicht lassen bereits auf die Stärke der Membranverwölbung in Abhängigkeit der Perforation Dimensionen schließen (Abbildung 4-22).

Nach Abschluss der Arbeiten zur Evaluierung der Membrantechnologie für die thermische Gasanalyse wurde eine Versuchsmatrix erstellt, die Parameter-Simulation durchgeführt, technologische Einzel-Prozessschritte und kritische Schrittfolgen getestet. Daraus wurde einen Masken-Satz mit dem Re-Design des thermischen Gassensors für verschiedene Gase (insbesondere H₂ und CO₂) erstellt. Der Prozessdurchlauf einiger Wafer mit mehreren Sensorvarianten wurde im Hahn-Schickard Reinraum durchgeführt.

Nach der Prozessierung im Reinraum wurden die Sensoren am Wafer-Prober vermessen und eine optische Inspektion zur Abschätzung der Prozess-Sicherheit und Ausbeute vorgenommen. Beispielhaft ist eine solche Auswertung in Abbildung 4-23 dargestellt. Bezogen auf alle Varianten wurde eine Ausbeute von 55% erreicht. Dieser Wert zeigt sowohl die technologischen Möglichkeiten als auch die Design-Grenzen der Membran-Perforation. Entsprechend der Ergebnisse wurden Herstellungsprozess sowie FEM Simulationen korrigiert, adaptiert und optimiert. Abbildung 4-24 zeigt das vielversprechendste Design. Die Membran zeigt keinerlei Deformierung oder Risse.

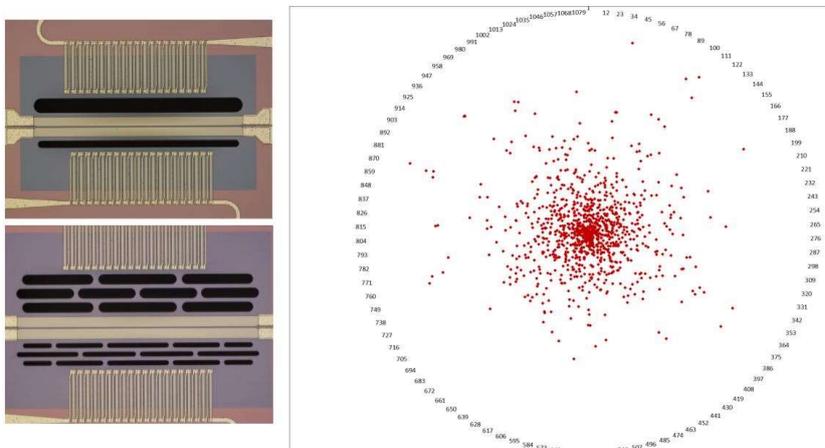


Abbildung 4-23:
Photographie
verschiedener
Membranen nach
Herstellung und
Vereinzelung im
Reinraum (links)
Statistische Wafer-
Prober Auswertung
eines Chip-Typs
(rechts)

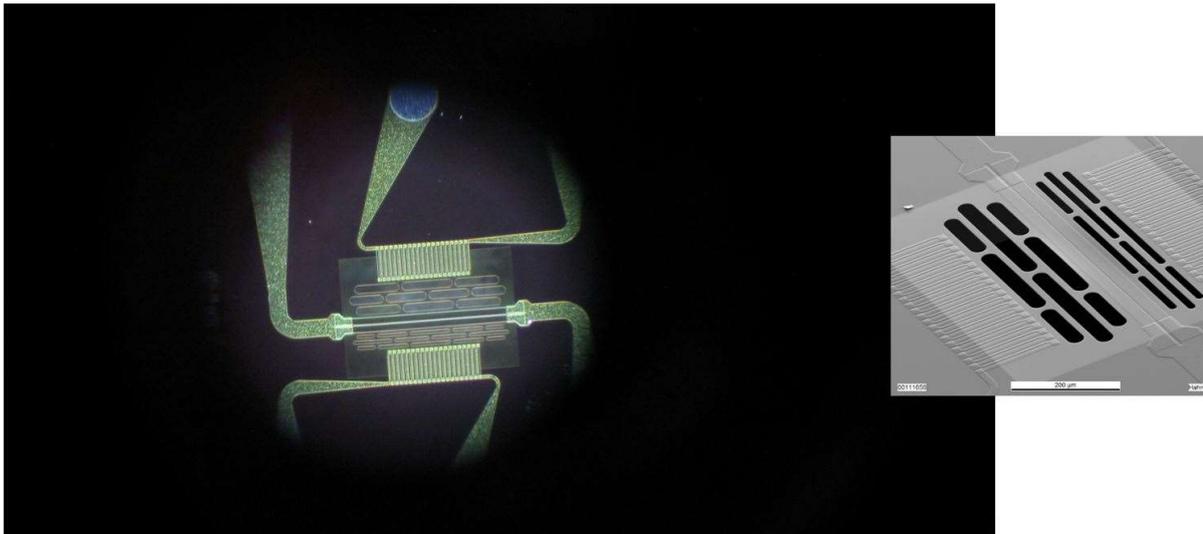


Abbildung 4-24: Photographie und REM Bild einer perforierten Membran

Nach der Auswertung auf Wafer-Ebene wurden die Chips vereinzelt. Dafür war die Entwicklung eines adaptierten Sägeprozesses notwendig, der an die Ausbeute-Anforderungen zur Trennung der fragilen Sensor-Membran-Chips aus dem Wafer angepasst werden musste.

4.3 Weiterentwicklung der System-Elektronik

In diesem Arbeitspaket wurde ein Elektronik-Konzept zur Integration der unterschiedlichen Sensoren (Gas, Flow, Temperatur, Druck und CO₂) in eine miniaturisierte μ Controller-Elektronik erarbeitet. Die Elektronik setzt die thermische Heizer-Regelung zur Stabilisierung des Mess-Signals gegenüber schwankenden Umwelteinflüssen wie Druck und Temperatur um. Die Phasenauswertung wurde mit dem Ziel einer höheren Auflösung und Genauigkeit optimiert. Um die Elektronik gegenüber dem im Vorgängerprojekt erarbeiteten Stand weiter zu miniaturisieren, wurde der μ Controller von TI MSP430 durch den PSoC 5 von Cypress ersetzt. Dies ist ein leistungsstarker ARM-Controller mit integrierten umfangreichen analogen und digitalen Schaltungsblöcken, die aus einer Bibliothek ausgewählt werden können. Cypress nennt das System „Programmable System on Chip“ (PSoC). Vorteil dieses Bausteins für uns ist, dass der PSoC die für die thermischen Messverfahren benötigten Leistungen direkt treiben kann und aufgrund der umfangreichen analogen Schaltungsbibliothek externe Operationsverstärker und Treiber entfallen können, so dass die benötigte Leiterplatten-Fläche gegenüber dem MSP430-Layout auf 1/3 reduziert werden konnte. In Abbildung 4-25 sind einige der benutzten Schaltungsblöcke gezeigt. Das vorläufige Versuchs-Layout der Leiterplatte ist unten links dargestellt. Das Konzept und die Umsetzung zur Anpassung und Erweiterung der Firmware (embedded Software) wurden bearbeitet und finalisiert. Im Unterschied zu den üblichen μ -Controllern mit fest belegtem Pin-Layout kann sich bei der Firmware-Entwicklung mit dem PSoC in Abhängigkeit der benutzten analogen und digitalen Schaltungsblöcke die Belegung der Anschluss-Pins dynamisch ändern, da die zugehörige Entwicklungs-Software, der PSoC-Creator das Block-Layout selbstständig routet und entsprechend optimiert: Deshalb ist es bei der Entwicklung mit dem PSoC geraten, das gesamte embedded Projekt auf dem Evaluations-Board abzubilden und zu verifizieren, ehe ein eigenes Leiterplatten-Design entworfen wird.

Um eine kompakte Lösung realisieren zu können, wurde das Elektronik-Layout in ein 3D CAD Volumenmodell überführt, die Positionierung sowie die elektrische Kontaktierung der verschiedenen Sensor-Module als mechanische Baugruppen in die Geräte-Konstruktion übernommen und wechselseitig optimiert. Die Idee ist, ein kleines portables Sensor-Modul zu entwickeln, das Firmen als Demonstrator zum Testen angeboten werden kann.

Insbesondere wurde die folgenden Punkte erarbeitet:

- Das Konzept und die Umsetzung der thermischen Heizer-Regelung zur Stabilisierung des Mess-Signals gegenüber schwankenden Quereinflüssen (Druck, Temperatur) wurden angegangen und umgesetzt.
- Die Optimierung der Phasenauswertung mit dem Ziel, eine höhere Auflösung zu erzielen, wurde durchgeführt. Dafür waren mehrere Schleifen zwischen Messung und Elektronik Optimierung notwendig.
- Die Möglichkeiten der Frequenz-Regelung in Abhängigkeit der Gas-Zusammensetzung wurden untersucht und haben sich als schwierig dargestellt. Schließlich wurde eine Frequenz ausgewählt, die die Bestimmung von H_2 sowie CH_4 am besten darstellt.
- Das Einbinden der zusätzlichen Sensoren aus AP 2.1 in die Elektronik-Hardware wurde vorgenommen. Der BME 680 wurde sowohl auf der Hauptplatine als auch im Gassensor-Modul integriert und kann über den PC-Bus programmiert und ausgelesen werden.
- Schlussendlich wurde das Konzept sowie dessen Umsetzung zur embedded-Software-Anpassung und –Erweiterung erfolgreich fertigstellt.

Abbildung 4-25, Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27 zeigen die PSoC Architektur mit analogen und digitalen Schaltungsblöcken, das Leiterplatten-Design und die wesentlichen Schaltungsblöcke des Mess-Systems wie ADC-Interface und die Synchronisation und Timing für den thermischen Gas-Sensor.

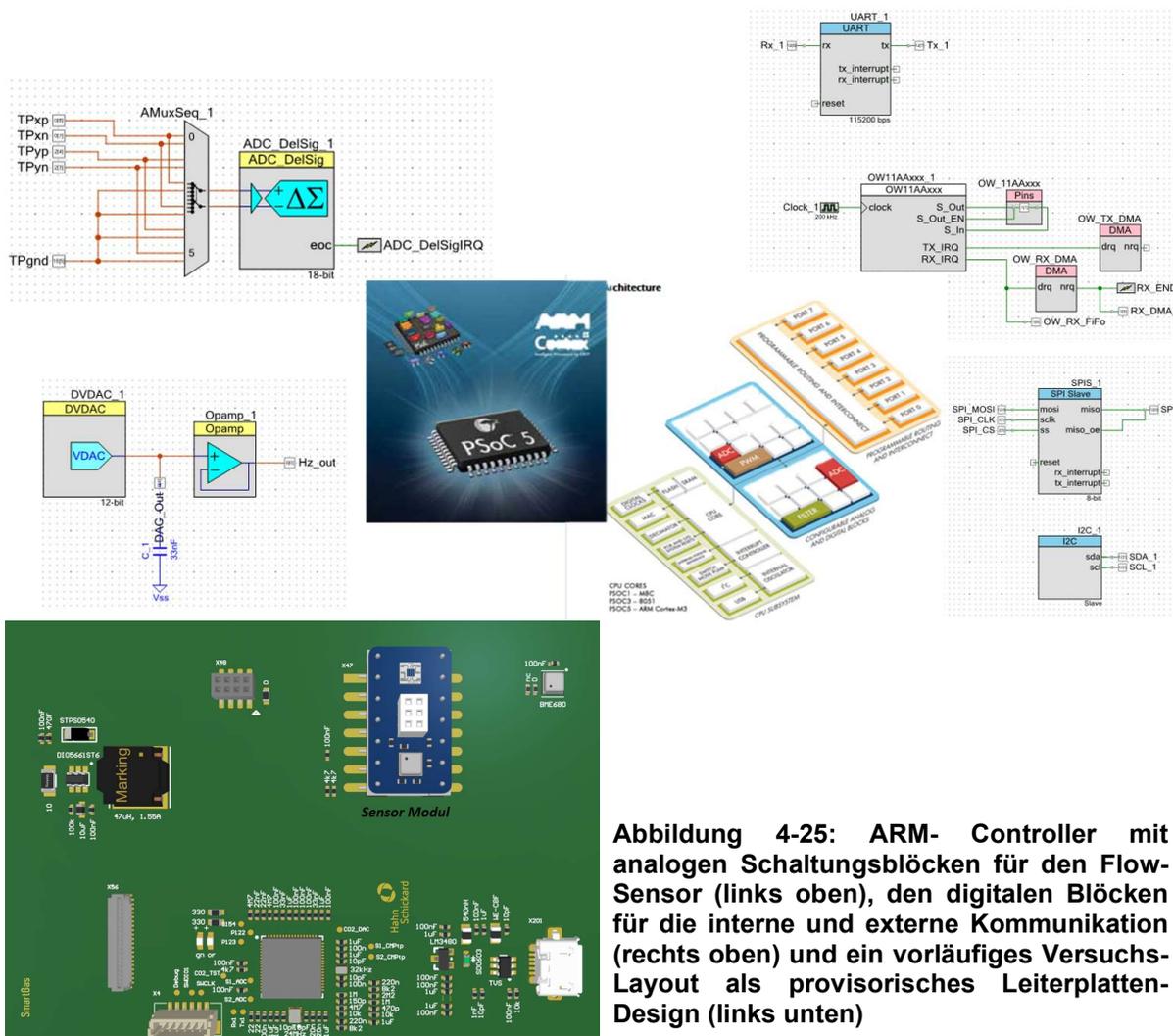


Abbildung 4-25: ARM- Controller mit analogen Schaltungsblöcken für den Flow-Sensor (links oben), den digitalen Blöcken für die interne und externe Kommunikation (rechts oben) und ein vorläufiges Versuchs-Layout als provisorisches Leiterplatten-Design (links unten)

Das Mess-Signal des Flow-Sensors, der als Einstechfühler im Hauptkanal des SmartGas-Demonstrators sitzt, wird mit einem 18 Bit Delta-Sigma Analog-Digital-Wandler (ADC) im Multiplex-Betrieb der beiden Thermopile-Signale als auch das Thermopile-Differenz-Signal aufgenommen und der embedded Software bereitgestellt. Für den Sensor kann eine Spline-Kalibration hinterlegt werden, die mit dem Tridiagonal-Matrix-Algorithmus arbeitet (http://en.wikipedia.org/wiki/Tridiagonal_matrix_algorithm).

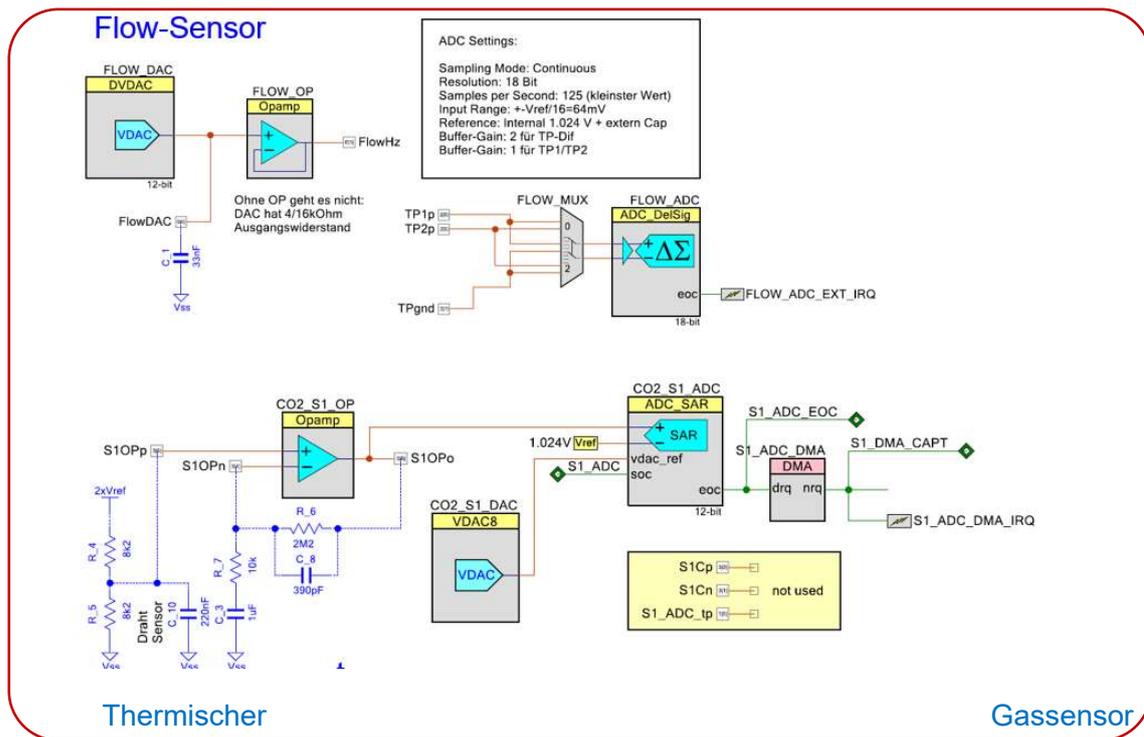


Abbildung 4-26: Schaltungsblöcke im PSoc-Creator: Beschaltung für Flow-Sensor und ADC-Interface des thermischen Gas-Sensors, Detektor 1

An die beiden Detektoren des thermischen Gas-Sensors werden nur geringe Temperaturänderungen vom Heizer über das Gas übertragen. Aus diesem Grund wird ein Verstärker mit hohem Verstärkungsfaktor benötigt, der im Wesentlichen nur den Wechselanteil des Detektorsignals verstärken soll: Dies wird mit einem Tiefpass gegen Masse im Rückkopplungszweig am negativen Signaleingang (S1OPn) über R_7 und C_3 gelöst, so dass sich am negativen Eingang des Differenzverstärkers das mittlere Spannungssignal der Detektorspannung von S1OPp selbstständig einstellt. Auf dem PSoC5 stehen für die benötigte kurze Abtastzeit von 10 μs im Burst-Betrieb nur 12 Bit SAR ADCs bereit. Um den 12 Bit Eingangsbereich des ADC optimal auszunutzen und somit die Auflösung des Sensors zu maximieren, sollte dem ADC ein möglichst hohes Amplituden-Signal der Detektoren zur Verfügung gestellt werden: Dafür bietet der PSoC5 die Möglichkeit, mit einem programmierbaren 8 Bit Digital to Analog Voltage Converter (VDAC) die Verstärkungsfaktoren über die embedded Software anzupassen. Insbesondere zur Messung von Wasserstoffgas ist dies eine grundsätzlich benötigte Eigenschaft der Sensorelektronik, da sich bei gleicher Heizleistung die Signal-Amplituden gegenüber Stickstoff verdoppeln.

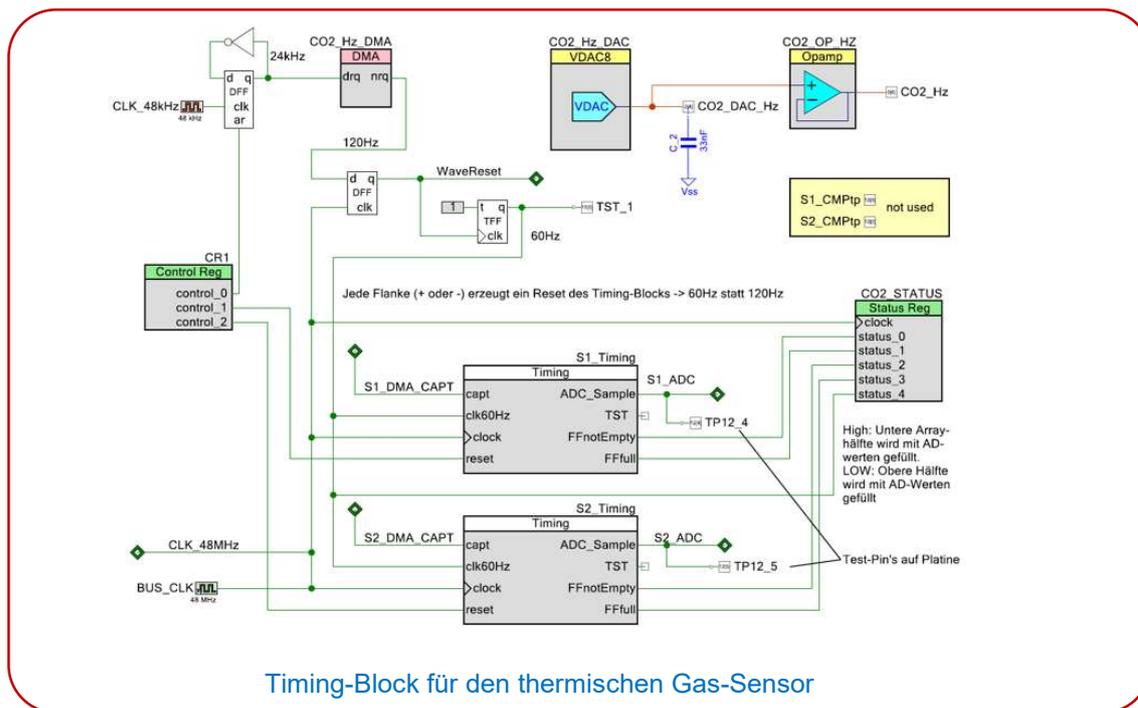


Abbildung 4-27: Schaltungsblock im PSoC-Creator: Synchronisation und Timing für den thermischen Gas-Sensor

Die Phasenverschiebung zwischen Heizer und Detektor ist das wesentliche Signal, auf das die Temperaturleitfähigkeit des Gases kalibriert werden kann. Deshalb muss die Elektronik die Phasenlage der Detektoren im Bezug zur Heizer-Modulation zuverlässig und genau detektieren können. Die größte Herausforderung war dabei, einen universellen Messbereich von Wasserstoff bis Kohlendioxid bereit stellen zu können: Das erfordert eine dynamische Detektion der Phasenlage über den Bereich von fast 2 Quadranten.

Pro Detektor und pro Sinus-Periode ($f=120$ Hz) tastet der ADC 4x das Amplitudensignal ab: Die Zeiten, zu denen das geschieht, ändern sich dynamisch je nach Gasgemisch und werden vom embedded System auf die geringste Differenz der beiden Null-Durchgangs-Messungen geregelt. Zwei optimierte Timing-Blöcke als State-Machines stellen den synchronisierten Bezug zum Heizer her. Die „Cypress PSoC-Creator“ Entwicklungs-Software bietet für derartige Optimierungen ein integriertes Verilog an, das ist eine Hardwarebeschreibungssprache, die die Modellierung elektronischer Systeme erlaubt. Neben den Blöcken der mitgelieferten Bibliothek können im „PSoC-Creator“ nutzerspezifische Blöcke entwickelt und in das Projekt eingebunden werden.

4.4 Charakterisierung mit inerten Gasen: Konzentrationen und Durchfluss

Die geplante Erweiterung des Messplatzes zur thermischen Gasanalyse mit einer Durchfluss-Referenz wurde ausgeführt. Eine Variations-Matrix über Konzentration (bis zu 3 Referenzgase), Druck, Temperatur wurde erstellt. Alle aufgebauten thermischen Sensoren wurden vermessen und auf Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der Gemische kalibriert. Die Messung der Dichte und Viskosität mit den zusätzlichen Sensoren wurden nach dem Aufbau des Gesamt-Systems in ihrem Zusammenspiel verifiziert. In Abbildung 4-28 ist beispielhaft das

Antwortsignal eines neuen MEMS Sensors auf Basis einer perforierten Membran dargestellt. Der Sensor folgt sehr gut dem Referenzsignal. Sprungartig wurden 10 Vol.% CO₂ zu Stickstoff zugemischt. Die Ansprechzeit des Sensors und die Messgenauigkeit gegenüber dem NDIR-Referenzsensor zeigen vielversprechende Ergebnisse.

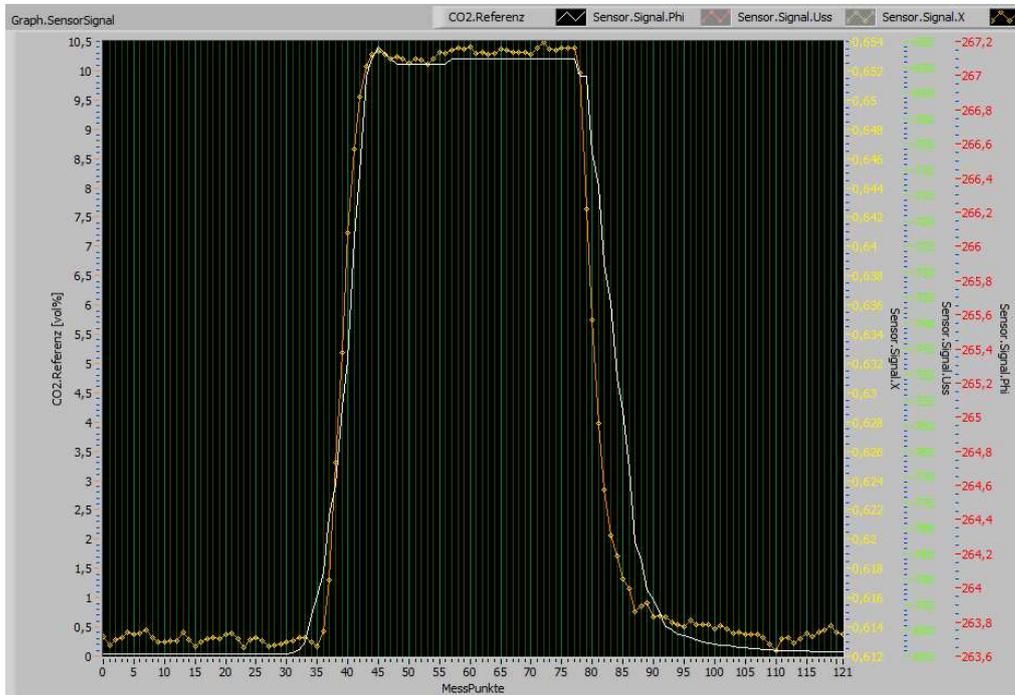


Abbildung 4-28: Sprung-Antwort des Membran-Sensors auf eine 10 Vol.% CO₂ Zumischung in Stickstoff

Sämtliche Membran-Sensor-Varianten wurden vermessen und gegenüber definierten Bewertungskriterien gegeneinander verglichen, um die sensitivsten Design-Varianten bestimmen zu können. Dabei wurden Messgenauigkeit, Sensor-Empfindlichkeit, Signal/Rausch-Verhältnis sowie Fertigbarkeit und Ausbeute der jeweiligen Variante berücksichtigt. Beispielhaft zeigt Abbildung 4-29 einen Screenshot der Excel-Tabelle, die alle Größen zusammenfasst (oben) und (unten) die Bewertung der Varianten nach den Prüfkriterien.

| Sensor | | Precision | | Accuracy | | Resolution | | Signal/Noise | | |
|--------|---------------|-----------|-----------|----------|-----------|------------|-----------|--------------|-----------|----------|
| Number | Type | Average | Variation | Average | Variation | Average | Variation | Average | Variation | |
| 1 | 8 74 50 | 7,9211756 | 10 | 4,278998 | 1,016444 | 1,58588 | 2,701125 | 1,580816 | 10 | 103,6529 |
| 2 | 8 74 50 | 6,7815971 | 1,32799 | 1,108556 | 2,006528 | 1,680921 | 2,56748 | 1,615616 | 0,957412 | 17,09279 |
| 3 | 7 74 50 | 10 | 3,854414 | 4,109099 | 1,235646 | 1,506669 | 10 | 1,422456 | 3,311578 | 63,3988 |
| 4 | 7 74 50 | 7,3554096 | 1,657518 | 6,530641 | 0,953232 | 1,334241 | 1,764221 | 1,33253 | 1,315676 | 22,52401 |
| 5 | 6 100 74 | 2,6982365 | 0,909091 | 3,967904 | 0,921072 | 1,470841 | 1,88531 | 1,38303 | 1,08548 | 10,38191 |
| 6 | 6 100 74 | 2,3435141 | 0,983168 | 3,760519 | 3,064237 | 1,642791 | 1,719716 | 1,761184 | 1,134399 | 18,65021 |
| 7 | 6 125 100 | 4,2546235 | 1,227338 | 2,811501 | 10 | 1,572814 | 4,091902 | 2,226717 | 0,93495 | 41,85454 |
| 8 | 6 125 100 | 1,3111934 | 1,287128 | 2,48976 | 1,877939 | 1,552417 | 2,43576 | 1,044826 | 0,967067 | 11,15502 |
| 9 | 8 125,2 100 | 1,1554523 | 1,002144 | 6,134836 | 1,601489 | 2,034508 | 2,887417 | 0,9209 | 1,049491 | 17,82375 |
| 10 | 8 125,2 100 | 1,2043895 | 1,361492 | 2,85934 | 1,02725 | 2,048212 | 2,436359 | 0,909091 | 1,087166 | 10,55554 |
| 11 | 8 125,3 100,3 | 2,1802076 | 4,457756 | 10 | 1,541288 | 0,942454 | 7,694696 | 3,217435 | 2,788509 | 41,35545 |
| 12 | | | | | | | | | | 0 |
| 13 | 6 175,3 100 | 5,9823543 | 3,628653 | 2,190986 | 2,710386 | 0,909091 | 3,813705 | 4,943842 | 2,817664 | 45,0434 |
| 14 | 6 175,3 100 | 5,1157527 | 3,202979 | 2,395552 | 1,801562 | 0,915913 | 2,916136 | 4,99011 | 3,69673 | 41,8194 |
| 15 | 8 200,4 50 | 5,1600112 | 4,025008 | 3,90802 | 1,344704 | 1,044553 | 3,565111 | 6,620445 | 5,097139 | 63,49349 |
| 16 | 8 200,4 50 | 6,6420912 | 2,605693 | 3,365663 | 1,86052 | 1,104054 | 1,72796 | 7,155004 | 1,9408 | 39,36332 |
| 17 | 6 225,3 175,3 | 3,0260253 | 5,264816 | 4,253802 | 1,091112 | 1,217003 | 3,234313 | 10 | 4,464551 | 69,15452 |
| 18 | 6 225,3 175,3 | 2,2491565 | 2,847468 | 4,221907 | 3,256609 | 1,235954 | 0,999568 | 6,755888 | 2,342038 | 37,21147 |
| 19 | 8 225,3 175,3 | 1,6746393 | 1,550708 | 6,769714 | 1,112066 | 1,380149 | 4,449623 | 4,569071 | 2,124186 | 25,97195 |
| 20 | 8 225,3 175,3 | 1,6012081 | 1,781463 | 2,301501 | 3,108568 | 1,410766 | 1,74577 | 5,198136 | 1,624746 | 20,91539 |
| 21 | 8 200 50.0L | 1,1197935 | 1,091766 | 1,526003 | 0,909091 | 8,461075 | 0,909091 | 1,683927 | 0,926894 | 11,86254 |
| 22 | 8 200 50.0L | 1,526034 | 2,012655 | 0,909091 | 1,613427 | 5,745043 | 2,179774 | 2,474286 | 1,561942 | 20,92572 |
| 23 | 6 200 50.0L | 1,320223 | 1,298988 | 2,940515 | 2,473436 | 10 | 2,257846 | 1,889116 | 1,001411 | 33,45837 |
| 24 | 6 200 50.0L | 0,9090909 | 2,090815 | 0,930283 | 1,669259 | 7,483487 | 1,426241 | 1,385453 | 0,909091 | 15,38638 |

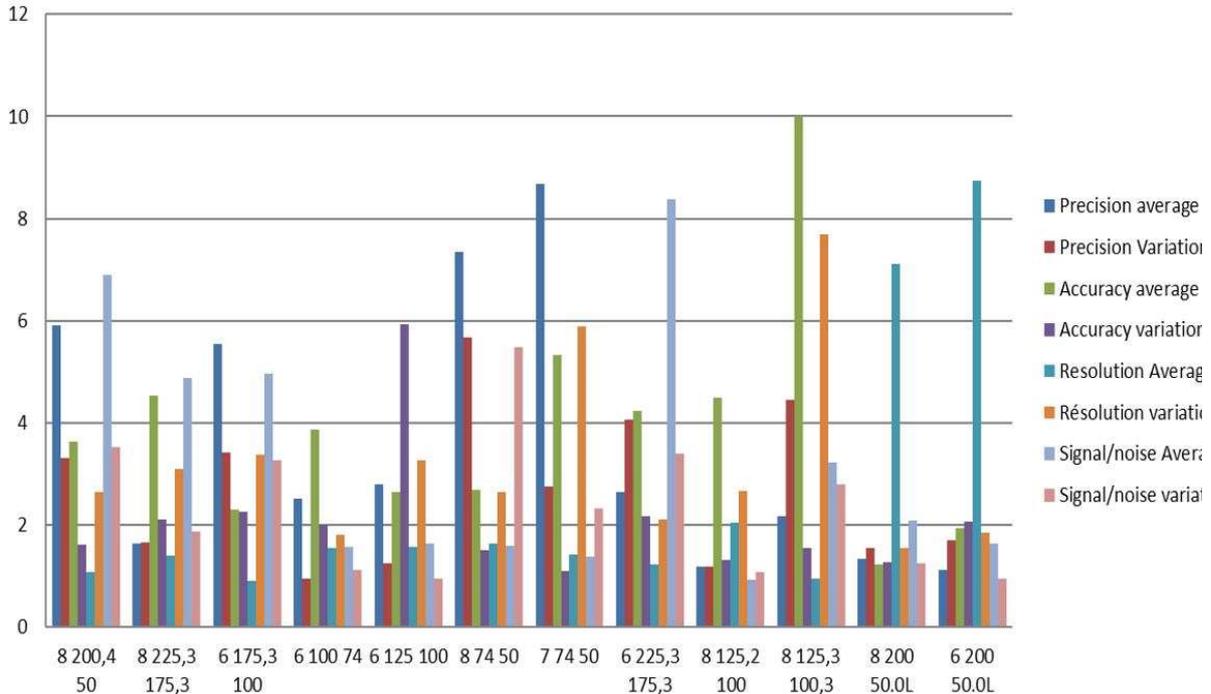


Abbildung 4-29: Beispiel-Abschnitt zur Bewertung der Sensor-Varianten

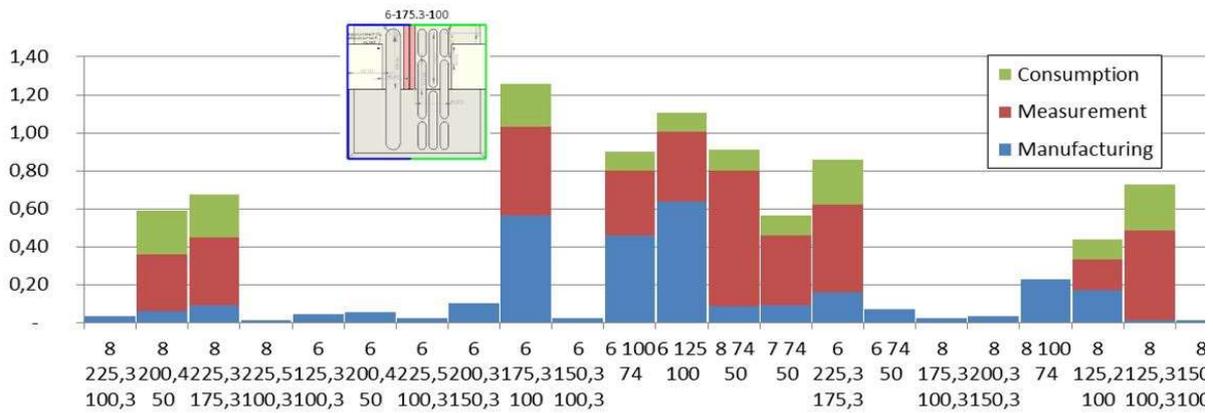


Abbildung 4-30: Darstellung der Varianten-Qualität in Abhängigkeit aus der Summe der wichtigsten Bewertungs-Kriterien: Fertigungs-Ausbeute, Signal-Güte und Energie-Verbrauch

Entsprechend der Auswertung nach Abbildung 4-30 wurden zwei Sensor-Varianten ausgewählt, die die besten Ergebnisse zeigten. Diese Sensor-Typen wurden ins System eingebaut.

Zur Charakterisierung mit inerten Gasen bezüglich Konzentrationen und Durchfluss sowie für den Nachweis der Messbarkeit des Wasserstoff-Durchflusses mit angepasstem thermischen Gas- und Flow-Sensor wurden die notwendigen Arbeiten wie folgt durchgeführt:

Erweiterung des Messplatzes für die thermische Gasanalyse insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von Wasserstoffgas, welches sehr flüchtig ist und unter Berücksichtigung des Explosionsschutzes mit dem Kriterium, dass aufgrund der geringen Menge an vorrätigem Wasserstoff im Labor sich kein zündfähiges Gemisch von über 4 vol.% H₂ im gesamten Luftvolumen bilden kann. Der Messplatz wurde mit Metall-Zuleitungen ausgestattet, Schraubanschlüsse und Gesamtsystem wurden sorgfältig mit einem Helium-Lecktest auf mögliche Leckage geprüft. Es wurden die neuen Flow-Controllern im Messplatz integriert und getestet:

- 3 kalibrierte Bronkhorst EL-Flow Prestige Controller für die reinen Gase H₂, N₂, He
- ein mit Wasserstoff erprobter Gasmischer, um die verschiedenen Gas-Gemische realisieren zu können
- der thermische Flow-Sensor im SmartGas-Modul [DUT]
- ein Bronkhorst Absolut-Druckregler für konstanten Prüfgasdruck

Versuchsreihe:

- Variation mit binärem Gemisch Wasserstoff-Stickstoff für verschiedene Konzentrationen und Gesamt-Durchflüsse
- Messung mit konstanter Heizer-Spannung am thermischen Flow-Sensor

Bei Betrieb mit konstanter Heizer-Spannung am thermischen Flow-Sensor fächert sich wie zu erwarten, die Kennlinien-Schaar entsprechend der thermischen Masse des Gasgemisches in Abhängigkeit von der H₂-Konzentration über den Durchfluss auf.

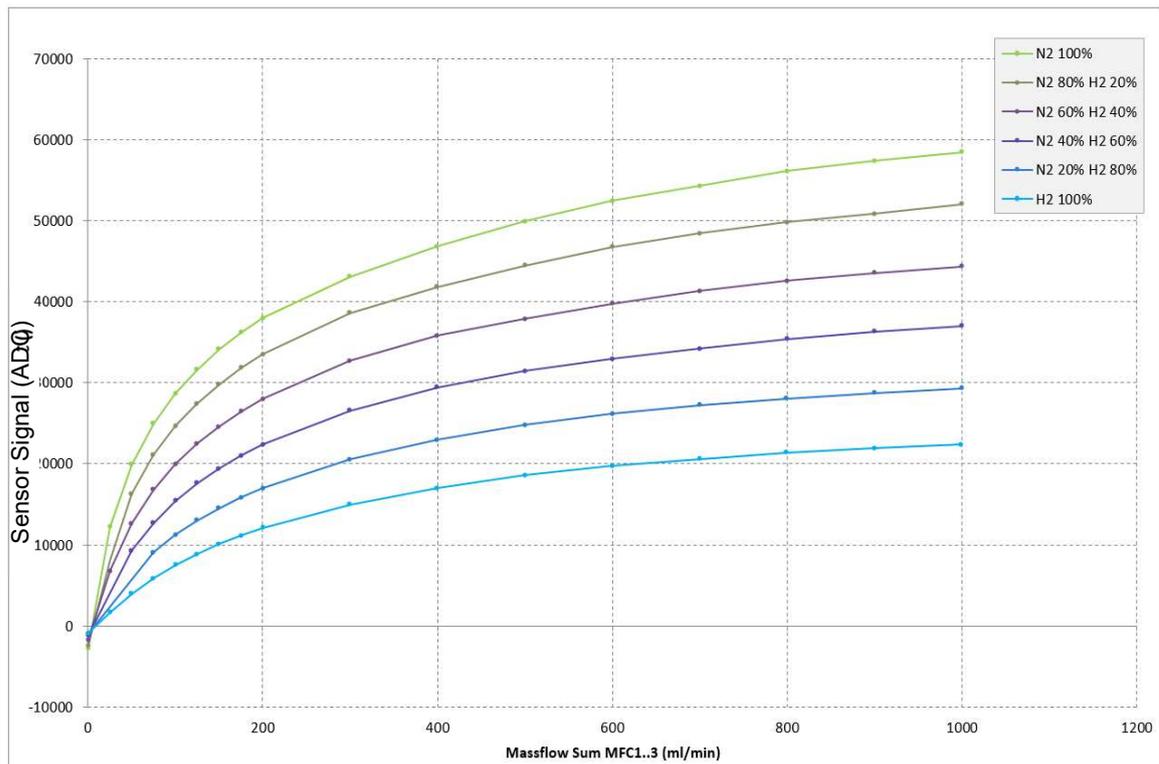


Abbildung 4-31: Flow-Sensor Verhalten im Betrieb mit konstanter Heizer-Spannung, gemessen am aufgebauten Demonstrator

4.4.1 Korrektur der Quereffekte aus Druck, Temperatur mit PC-Datenanalysetools

Dieser Teil der Arbeitspakete konnte leider nicht vollständig erarbeitet werden. Das Gerüst der prinzipiellen Implementierung ist aufgebaut und in die embedded Software des SmartGas Demonstrators integriert. Messwerte können am PC mithilfe von MS-Excel oder auch Python ausgewertet werden. Erst relativ spät im Projektverlauf war der Zugriff auf die kostenpflichtige NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP) möglich. (Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2018. doi: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>; <https://www.nist.gov/srd/refprop>)

Über MS-Excel Makro-Aufrufe können die physikalischen Gaseigenschaften der bei den Messungen verwendeten Gemischen berechnet und abgerufen werden. Das erlaubte die Kalibration des thermischen Gassensors z.B. auf die zu erwartende physikalische Messgröße, die Temperaturleitfähigkeit – auch für mehrkomponentige Gasgemische. Mit diesem Vorgehen konnte über einen weiten Messbereich von reinem CO₂ bis zu reinem Wasserstoff gezeigt werden, dass die von System ausgegebenen Messwerte des thermischen Gassensors sich wiederholbar an die thermodynamische Transporteigenschaft, der physikalischen Größe Temperaturleitfähigkeit über Regression annähern lassen. Als Aufgabe verbleibt, die sich in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ändernden Sensordriften zuverlässig innerhalb der embedded Software zu kompensieren.

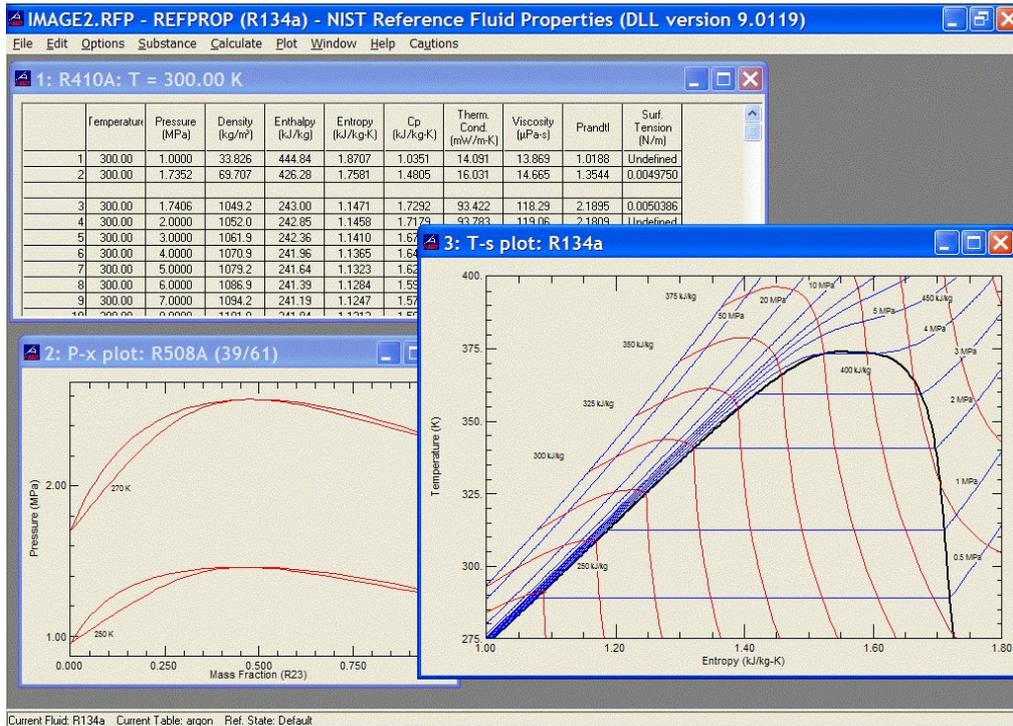


Abbildung 4-32: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 10, [13]

4.4.2 Implementierung der Zusammenhänge in die Messplatz- und Kalibrier-Software (LabView)

Die aus dem Vorgänger-Vorhaben „Fuel Power Sens“ bekannte LabView-Software wurde für das „SmartGas“-Projekt soweit erhalten, dass der alte „Fuel Power Sens“-Demonstrator weiterhin betrieben werden kann. Integriert wurde der neue „SmartGas“ Device-Treiber, dessen Schnittstellen-Protokoll sich nicht nur erweitert hat, sondern auch die Messdaten des Systems anders interpretiert oder zumindest unterschiedlich belegt. Zusätzlich sind die neuen Messgrößen Gas-Feuchte, Gas-Qualität und Gas-Strömung ergänzt worden.

Diese Software „SmartGas“ wurde mit den Demonstratoren an ZBT und GWI ausgeliefert.

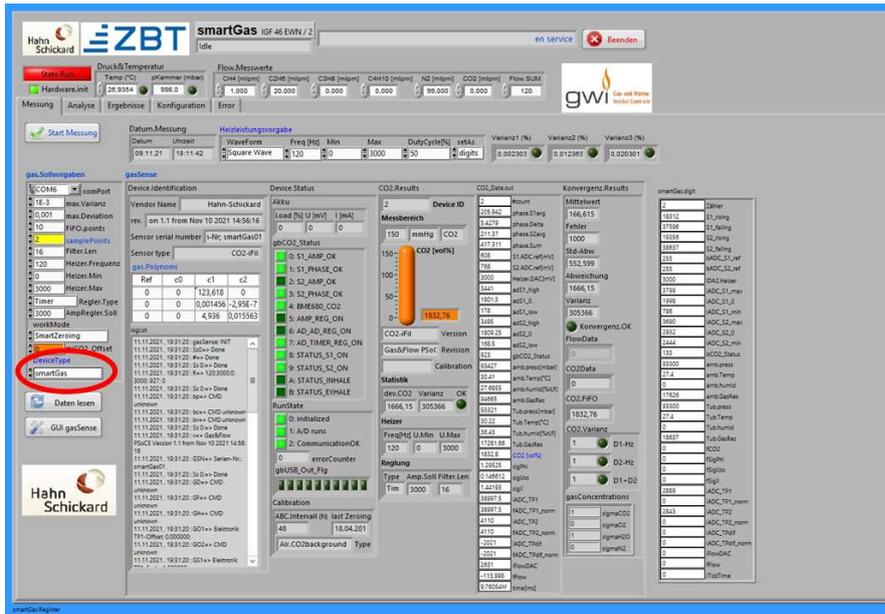


Abbildung 4-33: SmartGas-LabView-Fenster GUI, Hauptbildschirm

In Abbildung 4-33 links ist der korrekte DeviceType auszuwählen: „SmartGas“ oder „BrennGas“ für das alte System „Fuel Power Sens“. Mit dem Button „GUI gasSense“ öffnet sich das Fenster des Gerätetreibers, mit dem man die erfolgreiche Auswahl überprüfen sollte.

Damit die Software die Messdaten nicht falsch interpretiert, ist es notwendig den korrekten Demonstrator-Typ auszuwählen, siehe Abbildung 4-34. Die „gas.Sollvorgaben“ müssen vom Hauptprogramm vollständig übernommen worden sein und auf der Registerkarte „Set“ sollten unter „DeviceConfiguration“ die Hardware-Einstellungen des ausgewählten Demonstrators korrekt angezeigt werden.

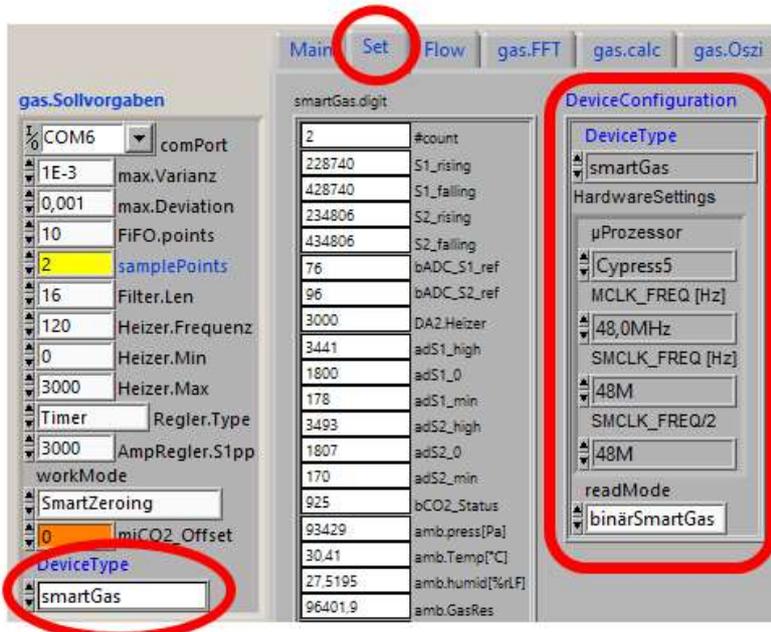


Abbildung 4-34: LabView-Fenster des Gerätetreibers

Installation des virtuellen USB-Treibers

Damit Windows dem virtuellen COM-Port, der erscheint, wenn das **SmartGas**-Modul mit dem Windows-PC verbunden wird, einen gültigen Treiber zuordnen kann, sollte die von Cypress mitgelieferte Definitionsdatei für den USB-Device-Treiber „Datei "USBUART_1_cdc.inf" installiert werden. Im Ergebnis weist Windows diesem virtuellen COM-Port den Microsoft Standard-Treiber für ein Serielles USB-Gerät „usbser.sys“ zu.

Dazu ist der Windows-Geräte-Manager aufzurufen und unter Anschlüsse (COM & LPT) => Serielles USB-Gerät (COM xx) mit Doppel-Klick das Eigenschafts-Fenster des COM-Ports zu öffnen. In der Registerkarte "Treiber" unter dem Botton „Treiber aktualisieren“ lässt sich der Pfad zur *.inf-Datei eintragen (nur Pfad, nicht die Datei selbst) => Weiter drücken.

Die von Cypress mitgelieferte *.inf-Datei befindet sich im Unterverzeichnis der LabView-Software: `\SmartGas\IMITgasSensUSB_config\USBUART_1_cdc.inf`

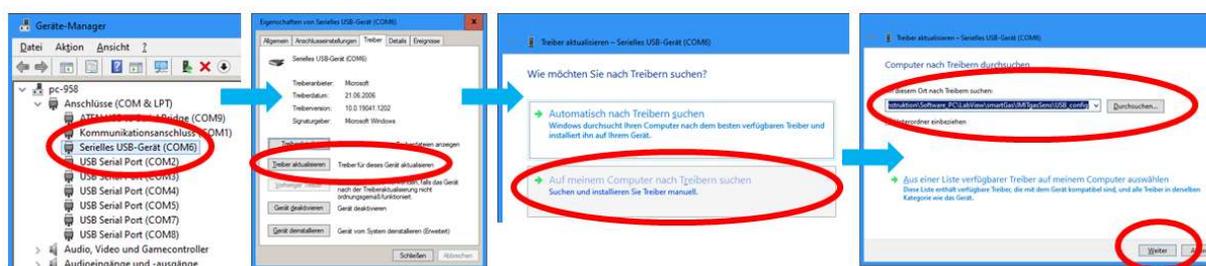


Abbildung 4-35: Installation des Seriellen USB-Gerätes am Windows-PC

Arbeiten mit dem Device-Treiber „gasSens.vi“

Bei einer Messreihe mit verschiedenen Gasmischen muss darauf geachtet werden, dass die eingestellte Heizer-Amplitude bei allen Messungen gleich ist - sonst können Sie die Messergebnisse nicht (einfach) miteinander vergleichen.

Deshalb werden ab dem Softwarestand vom März 2021 die im Programm eingestellten Werte sowohl im "ini-File" als auch in der Registry des Windows-Rechners abgespeichert, so dass bei erneutem Programm-Aufruf die letzten Einstellungen automatisch geladen und am Device gesetzt werden.

Nachdem im Hauptprogramm-Fenster „SmartGas.vi“ im Register „Messung“ auf „Start Messung“ geklickt wurde, werden vom SmartGas-System zyklisch die Messdaten ausgelesen, verrechnet und in Grafiken dargestellt.



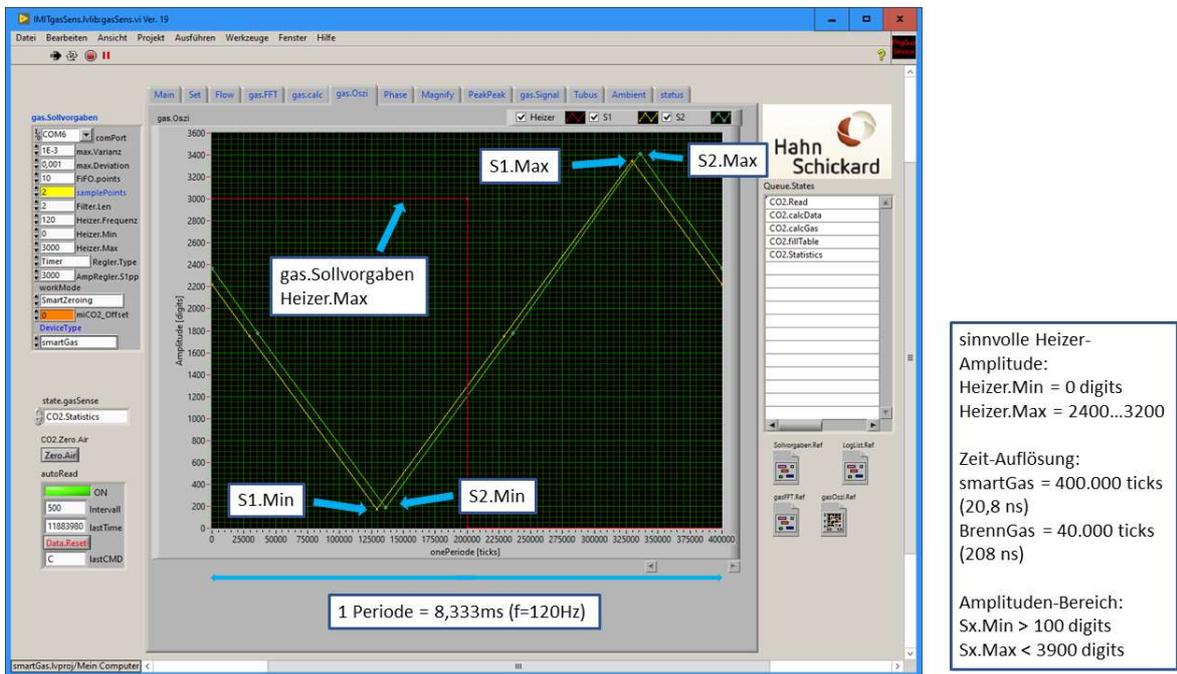
Der Button „Start Messung“ startet die zyklische Messung am System.

Auch im Fenster des Gerätetreibers „gasSens.vi“ kann – wenn das Hauptprogramm „SmartGas.vi“ nicht läuft – die zyklische Messung aktiviert werden: „state.gasSense“ auf „Init“ stellen, den Schalter „autoRead“ auf ON (grün) und das VI ausführen lassen.

Abbildung 4-36: Start der zyklischen Messung am System

Die Pseudo-Grafik "Gas.Oszi", in der die gemessenen Amplituden und Zeiten zu einem Oszillogramm rekonstruiert werden, dient als Hilfe bei der Überprüfung der Einstellungen am

thermischen Gas-Sensor: Hier ist schnell erkennbar, ob die gewünschte Heizer-Amplitude anliegt und die Amplituden- und Phasen-Signale der Detektoren sich im Arbeitsbereich befinden.



sinnvolle Heizer-Amplitude:
 Heizer.Min = 0 digits
 Heizer.Max = 2400...3200

Zeit-Auflösung:
 smartGas = 400.000 ticks (20,8 ns)
 BrennGas = 40.000 ticks (208 ns)

Amplituden-Bereich:
 Sx.Min > 100 digits
 Sx.Max < 3900 digits

Abbildung 4-37: Grafik „gas.Oszi“ des LabView-Gerätetreibers zum Überprüfen der eingestellten Heizer-Amplitude und der aktuell gemessenen Detektor-Signale

Als sinnvolle Heizer-Amplituden haben sich für Heizer.Max Werte zwischen 2400...3200 digits erwiesen, Heizer.Min sollte bei 0 belassen werden. Der 12 Bit AD-Wandler kann zwischen 0...4095 Digits auflösen, der sinnvolle Messbereich für die Amplituden-Signale der Detektoren liegt bei 100...3900 Digits.

Aufnahme von Messwerten

Nach Drücken des Button „Start Messung“ im Hauptprogramm und Überprüfung der Sensorsignale (siehe oben), ist das Programm bereit, Messwerte aufzunehmen und in ein Werte-File abzuspeichern.

Hinweis: Es werden nur „gültige“ Datensätze in die „MessListe“ aufgenommen. Welche Messwerte diesen Kriterien entsprechen, kann der Bediener mithilfe der Vorgabewerte für maximale Abweichung und maximale Varianz bestimmen. Die vorzugebenden Grenzwerte sind über das Registerblatt „Analyse“ => „DrahtSensor“ => gasSense: FFT-Auswertung“ unter „Kontinuierliche Messung“ erreichbar.

Am „Fuel Power Sens“-System unter Luft wurden bei Heizer.Max = 3000 sinnvolle Vorgabegrenzen für die max. zulässige Abweichung = 0,3 und für die max. zulässige Varianz = 0,1 gefunden, die ca. 95% aller Messwerte als gültig erfassten. Gültige Werte werden mit grünen LEDs unter „PhaseShift.Statistik“ angezeigt: Es müssen sowohl „Messung gültig“ als auch „Konvergenz erfüllt“ für alle 3 „PhaseShift.Statistik(en)“ gelten, damit ein Datensatz in die Messliste aufgenommen wird.

Erscheinen die Messergebnisse mit einem zu großen Rauschen, so kann gemittelt werden: Dazu kann unter „gas.Sollvorgaben“ der Wert für „samplePoints“ erhöht werden (16, 24, 32): Mit dieser Maßnahme werden bereits am Device-Treiber entsprechend viele Messungen hintereinander aufgenommen und zu einen Datensatz gemittelt, ehe sie dem Hauptprogramm übergeben werden.

So führte beispielsweise die Einstellung „samplePoints“ = 48 und mit 10-fach geringeren Werten für Abweichung (0,03) und Varianz (=0,01) zu einer ähnlichen Häufigkeit gültiger Datensätze wie mit den obigen Einstellungen. Der sichtbare Unterschied sind weniger „verrauschte“ Messwerte aber auch eine längere Mess-Zeit und Ansprechzeit auf Gemisch-Änderung, da das System entsprechend viele Messungen zur Mittelung aufnehmen muss.

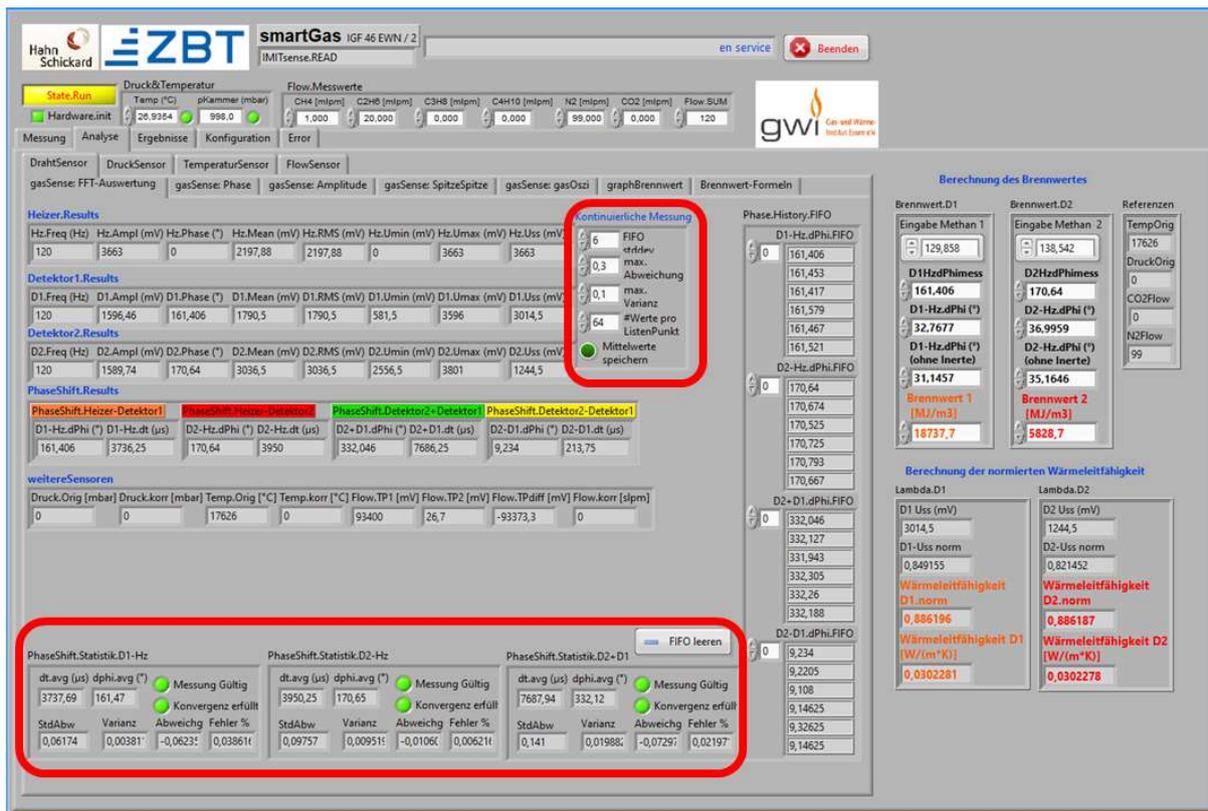


Abbildung 4-38: SmartGas.vi: Registerblatt: „gasSense: FFT-Auswertung“

Unter „Kontinuierliche Messung“ lassen sich mit Grenzen für Abweichung und Varianz gültige Daten filtern. Nur die unter „PhaseShift.Statistik“ vollständig grün gekennzeichneten Datensätze werden in die Mess-Liste übernommen.

Auch mit der Größe des FIFO-Buffers im Cluster „Kontinuierliche Messung“ lässt sich spielen. Und nicht zuletzt können auch die Mittelwerte aus diesem FIFO-Buffer in die Messliste gespeichert werden („Mittelwerte speichern“ einschalten). So ist es möglich, das Rauschen der Messwerte in der Messliste auf ein Minimum zu reduzieren.

Zum Vergleich führt ein Setup mit FIFO stddev=64, max.Abweichung = 0,3 und max. Varianz =0,1 und „Mittelwerte speichern“ mit samplePoints=2 am Gerätetreiber letztlich zu gering rauschenden Messwerten bei gleichzeitig kürzester Mess-Zeit für die 64 Datensätze der Messliste: Man muss sich allerdings vor Augen halten, dass für den ersten Messpunkt der Liste 63 „alte“ Datensätze einfließen, d.h. es müssen nach einer Gemisch-Änderung

63 Messungen abgewartet werden, damit nicht fälschlich das vorherige Gasgemisch die Ergebniswerte der neuen Messliste beeinflusst.

Die Einstellung „#Werte pro ListenPunkt“ bestimmt die Länge der Messliste und es werden in die Tabelle solange Daten eingetragen bis das Fenster „Messung abgeschlossen“ meldet, dass die eingestellte Anzahl der Datensätze aufgenommen wurde. Die Datensätze der Messliste werden im Registerblatt „Ergebnisse“ des Hauptprogrammes als Tabelle angezeigt.

Da das Programm nicht die Ansteuerung der Gasmische aktiv über Flow-Controller verwaltet, sollten unter „Flow.Messwerte“ die aktuellen Durchflüsse des Gemisches eingetragen werden. In Absprache mit dem GWI Essen sind verschiedene Gase im Cluster aufgeführt. Diese können innerhalb der LabView-Entwicklungsumgebung auf die jeweilige Messaufgabe umbenannt werden – die gesetzten Namen werden in die Messliste übernommen.

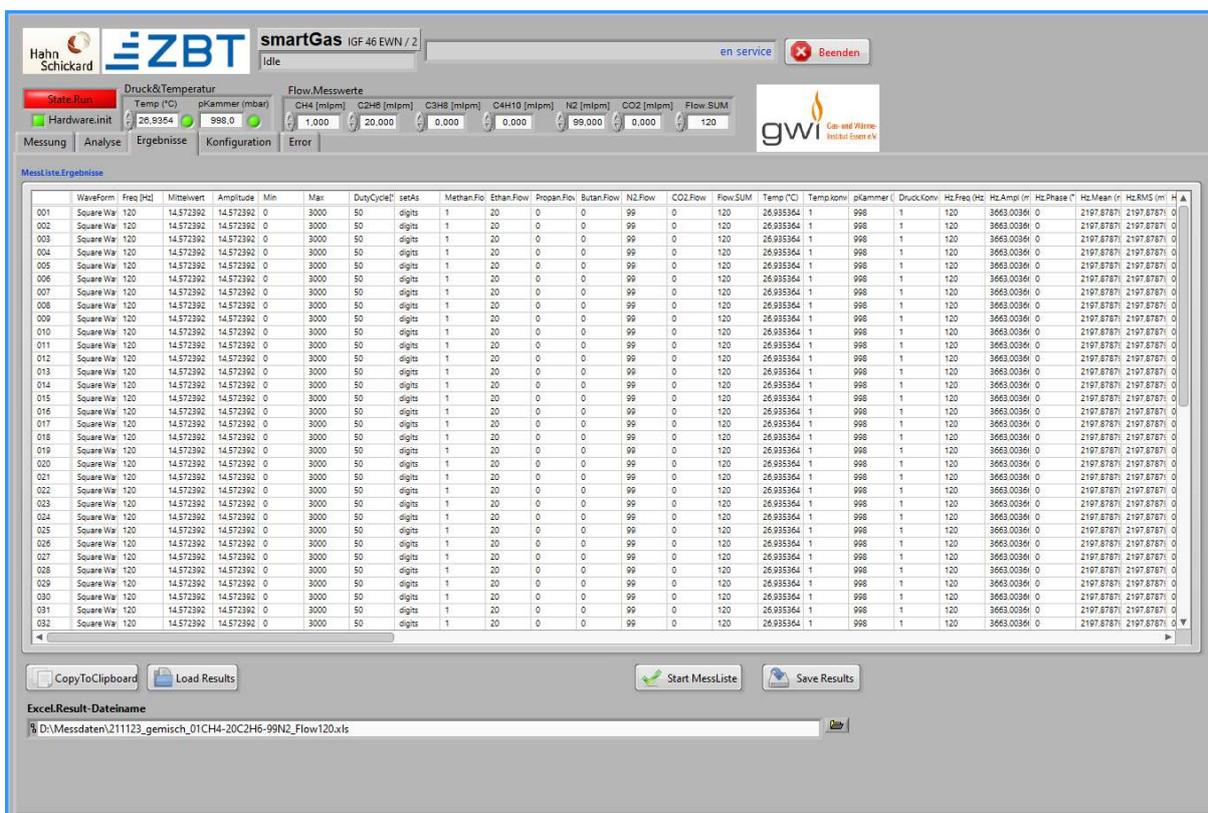


Abbildung 4-39: SmartGas.vi: Registerblatt: „Ergebnisse“

Vergabe eines informativen Dateinamens für die Messdaten und Start der Datenaufnahme ins *.xls – File mit Klick auf „Start Messliste“. Das Fenster „Messung abgeschlossen“ meldet, wenn die Messliste die eingestellte Länge erreicht hat.

Abgespeichert wird ein durch Tabulator separiertes ASCII-File, das MS-Excel mit der Fileendung *.xls ohne Probleme öffnet. Durch Kopieren des geöffneten Tabellenblattes in ein Excel-Workbook können in diesem dann mehrere solcher „Worksheets“ der Messliste gehalten und abgespeichert werden.

Im Ergebnis der umfangreichen Messreihen mit verschiedenen Gasgemischen und der ausführlichen Datenanalyse ist es dem GWI gelungen, einen gültigen Zusammenhang zwischen den Signalen des thermischen Gassensors und den physikalischen Gasparametern Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Brennwert über Regressions-Algorithmen darzustellen. Die

vom GWI gefundene Vorgehensweise zur Dichte-, Wärmeleitfähigkeits- und Brennwert-Berechnung wurde in „SmartGas“-Programm implementiert und ist im Registerblatt „Analyse“ => „Brennwert-Formeln“ aufrufbar. Die in den beiden Tabellen D1 und D2.Koeffizienten angezeigten Regressions-Koeffizienten können individuell angepasst werden. Sie werden vom Programm im ini-File bzw. in der Windows-Registry abgespeichert.

The screenshot displays the 'Brennwert-Formeln' register sheet in the SmartGas software. It is organized into several functional areas:

- Top Navigation:** Tabs for 'gasSense: FFT-Auswertung', 'gasSense: Phase', 'gasSense: Amplitude', 'gasSense: SpitzeSpitze', 'gasSense: gasOszi', 'graphBrennwert', and 'Brennwert-Formeln'.
- Berechnung Brennwert und Wärmeleitfähigkeit nach D1 Uss:** Contains mathematical formulas for D1HzdPhi1, D1HzdPhiohn, and Brennwert1. It includes a table of coefficients for D1:

| | k0 | k1 | k2 | k3 | k4 | k5 |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a | 129,8581 | 0,018 | 1013,25 | 0,03 | 25 | 0 |
| b | 0,165 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| c | 39,831 | 125060,59 | 511854,34 | 785520,99 | 535719,48 | 136993,24 |
| d | 3550 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| e | 2,0887 | 3,1112 | 2,0220 | 0,03411 | 0 | 0 |
- Berechnung Brennwert und Wärmeleitfähigkeit nach D2 Uss:** Contains formulas for D2HzdPhi1, D2HzdPhiohn, and Brennwert2. It includes a table of coefficients for D2:

| | k0 | k1 | k2 | k3 | k4 | k5 |
|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| a | 138,5422 | 0,0272 | 1013,25 | 0,03 | 25 | 0 |
| b | 0,165 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| c | 39,831 | 40294,95 | 166097,38 | 256699,74 | 176285,68 | 45389,37 |
| d | 1515 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| e | 1,5979 | 2,2809 | 1,6816 | 0,03411 | 0 | 0 |
- Berechnung des Brennwertes:** Shows input fields for 'Eingabe Methan 1' (129,858) and 'Eingabe Methan 2' (138,542). It displays calculated values for D1HzdPhimess (198,588), D2HzdPhimess (209,337), and final Brennwert 1 (1975,24 MJ/m3) and Brennwert 2 (540,076 MJ/m3).
- Berechnung der normierten Wärmeleitfähigkeit:** Shows calculated values for Lambda.D1 (0,864112 W/(m*K)) and Lambda.D2 (3,90382 W/(m*K)).
- Bottom Section:** Contains instructions: 'Die Koeffizienten-Tabellen D1 und D2 können editiert werden, um die Ergebnisse dynamisch anzupassen. Als Komma-Separator ist der des Betriebssystems einzugeben (DE = ',). Die Standard-Werte der ursprünglich berechneten Koeffizienten lassen sich wiederherstellen: Rechter Mausklick auf die jeweilige Koeffizienten-Tabelle und Standardwert wiederherstellen wählen.'

Abbildung 4-40: SmartGas.vi: Registerblatt: „Brennwert-Formeln“

Visualisierung des vom GWI ermittelten Zusammenhanges zwischen Sensorsignalen und dem Brennwert: Die Koeffizienten können individuell angepasst werden.

4.5 Design und Herstellung des Messgerätes

Dieses Arbeitspaket umfasste die notwendigen Schritte, um den Partnerinstituten GWI und ZBT jeweils ein validiertes Mess-System für die zu bestimmenden Gasparameter bereitstellen zu können – den SmartGas-Demonstrator. Es gliederte sich in folgende Aufgaben:

- CAD Design des Demonstrators optimiert: Gaszufuhr, Sensorpositionierung, Elektronik, Spannungsversorgung, Akku-Betrieb, Display, Kommunikations-Anschluss
- Fertigung des gasberührenden Grundkörpers
- Rapid Prototypen Druck des Gerätegehäuses, Beschaffung der restlichen mechanischen Teile
- Anpassung Elektronik-Design an Formfaktor des Gerätes, Beschaffung, Bestückung, elektrische Inbetriebnahme, Einspielung der Firmware
- Aufbau und Verbindungstechnik der Sensor Chips

- Zusammenbau des Gerätes und Test der Sensorsignale im Labor
- Kalibrierung mit inerten Gasen entsprechend Arbeitspaket 2.4
- Validierung des Demonstrators unter Testgasen

In einem mehrstufigen Design-Prozess aufgrund der Verfügbarkeit von elektronischen Bauteilen und zwangsläufiger Anpassung der benötigten Leiterplatten-Flächen an die äußeren Gehäuse-Abmessungen entstand das finale Gesamtdesign des Demonstrators mit Gaszufuhr, Sensorpositionierung, einer nach 3D überführter Elektronik, Spannungsversorgung, Display und Kommunikations-Anschluss über USB. Danach wurden die einzelnen Baugruppen gefertigt. Abbildung 4-41 zeigt beispielhaft das Flow-Sensor Modul während Abbildung 4-42 den Demonstrator mit allen Modulen im Schnittbild darstellt.

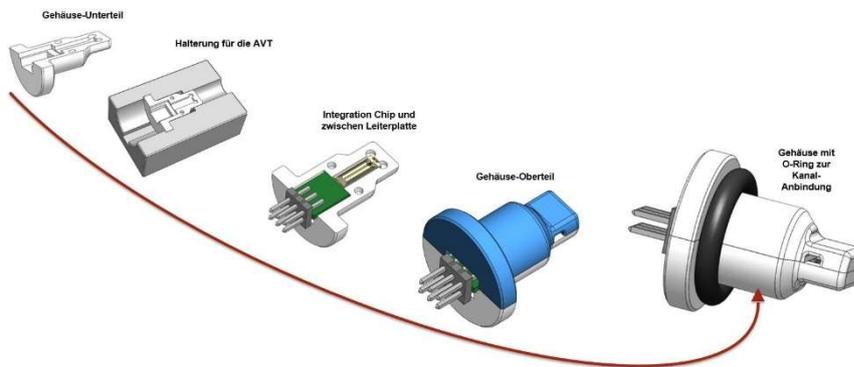


Abbildung 4-41: Aufbau des Flow-Sensor Moduls als sogenannter Kammerkopf, der in den Strömungskanal hineinragt. Die Abdichtung wird durch einen O-Ring gewährleistet

Der Strömungssensor ragt in den Hauptkanal als Inline-Sensor mit geringer Verengung an der Messstelle, die sich allerdings förderlich auf die „Frischgas“-Zuführung zum Gaseigenschaftssensor auswirkt. Die „Bypass-Lösung“ zur Spülung der inneren Messkammer des Gaseigenschaftssensors ist somit gelöst und benötigt keine weitere Änderung der Kanal-Form, um den Gasaustausch z.B. nach einem Gaswechsel aktiv zu forcieren.

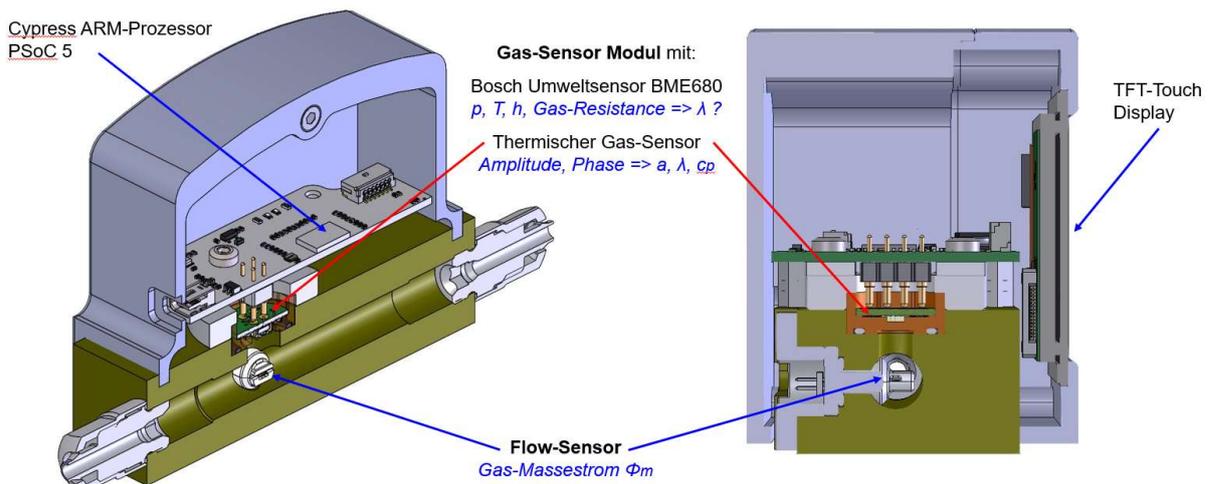


Abbildung 4-42: Gesamtsystem im Schnitt-Bild mit den wesentlichen Modulen des SmartGas-Demonstrators

4.5.1 Der Aufbau des SmartGas-Demonstrators

Im Folgenden wird der „SmartGas“-Demonstrator mit seinem modularen Aufbau-Konzept ausführlich beschrieben.

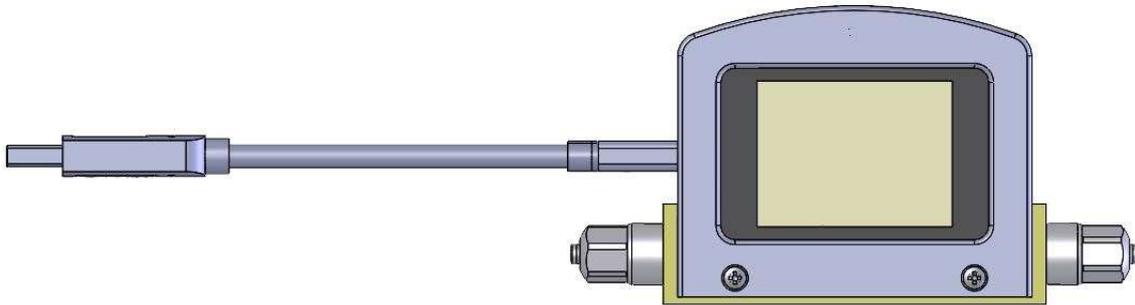


Abbildung 4-43: SmartGas-Demonstrator CAD Design: Ansicht von vorn

Das „SmartGas“-System enthält einen thermischen Gas-Sensor sowie einen thermischen Flow-Sensor auf Basis zweier MEMS Sensoren von Hahn-Schickard. Mithilfe eines Bosch Umweltsensors BME 680 können die Gaseigenschaften Druck, Temperatur, Feuchte sowie die Luftqualität bestimmen. Intern arbeitet dieser Metalloxid-Sensor mit einer Hot-Plate, die als Wärmeleitfähigkeitssensor verwendet werden kann. Mit dem ARM-Prozessor PSoC 5 von Cypress wurde ein leistungsfähiger μ Controller ausgewählt, der zudem über sein konfigurierbares SoC-Konzept mehrere Analog-Blöcke mitbringt, die die thermischen Sensoren direkt treiben und auswerten können. Ein TFT-Farb-Display mit Touch-Funktion soll den Demonstrator ansprechend und einfach bedienbar machen. Versorgt wird das System über einen USB-Anschluss.

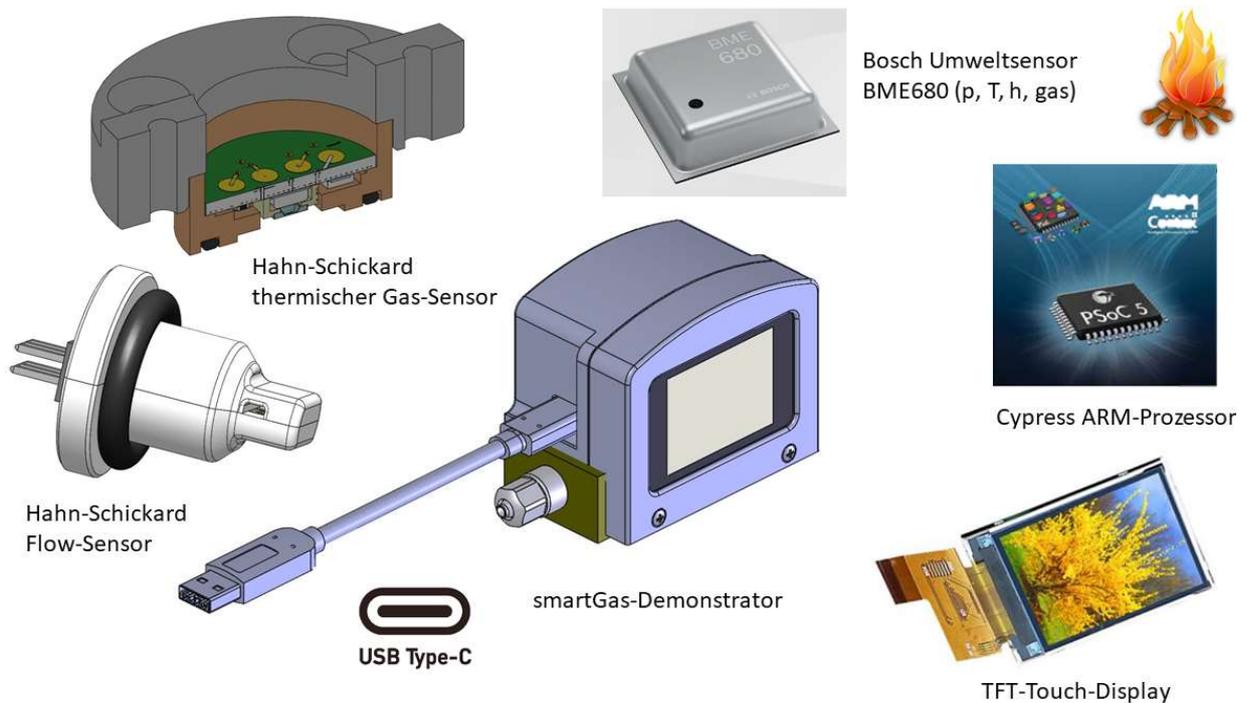


Abbildung 4-44: SmartGas-Demonstrator: Die wesentlichen System-Komponenten



Abbildung 4-45: Zwei der SmartGas-Demonstratoren: Links mit geöffnetem Rückwandgehäuse, rechts in Ansicht von vorn

Das äußere Aluminium-Gehäuse wurde sandgestrahlt und zur Erhöhung der Kratzfestigkeit in Natur eloxiert.



Abbildung 4-46: Möglichkeit zur Sprach-Auswahl auf dem Start-Bildschirm

Neu für Hahn-Schickard war in diesem Zusammenhang der Einsatz eines TFT-Farb-Displays mit Touch-Funktion. Ein solches Display ist – wie für einen Demonstrator gewünscht – kontrastreich und lichtstark. Allerdings muss die Hintergrundbeleuchtung, das LED Backlight, mit 24 V und bis zu 25 mA (480 mW, typisch) betrieben werden, was einen zusätzlichen LED-Treiber und Spule erfordert, um aus der 5 V USB-Betriebsspannung die geforderten 24 V zu erzeugen. Allein das TFT-Display benötigt aus der USB-Versorgung bis zu 120 mA, der interne Device-Treiber muss sich dem USB-Hub als High-Power-Device zu erkennen geben, so dass unser Demonstrator in der Stromklasse bis zu 500 mA versorgt wird. Zu beachten ist auch die Leitungsführung der 24 V LED Backlight-Versorgung, die mit ihrer Restwelligkeit nicht auf die empfindlichen analogen Messleitungen übersprechen darf.

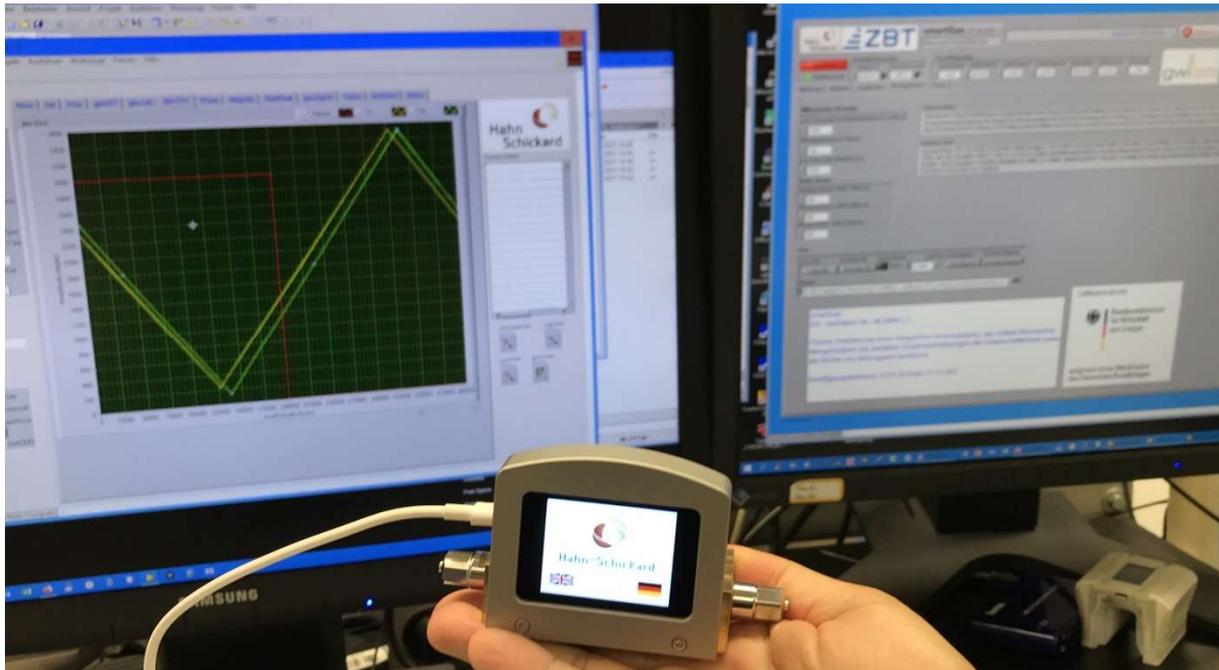


Abbildung 4-47: System mit LabView-Steuerung im Hintergrund

Der gasberührende Grundkörper aus Messing nimmt die beiden Sensormodule für Strömung und Gas-Analyse auf. Das Modul des thermischen Gassensors enthält auch den Bosch BME 680 Sensor. Beide Sensoren sind in einem Stack gestapelt aufgebaut und nach außen gegen das umgebende Peek-Gehäuse gasdicht vergossen. Ein Viton O-Ring, der gegen eine PTFE-Membran drückt, über der das Modul aufgeschraubt wird, gewährleistet die Leckage freie Dichtung.

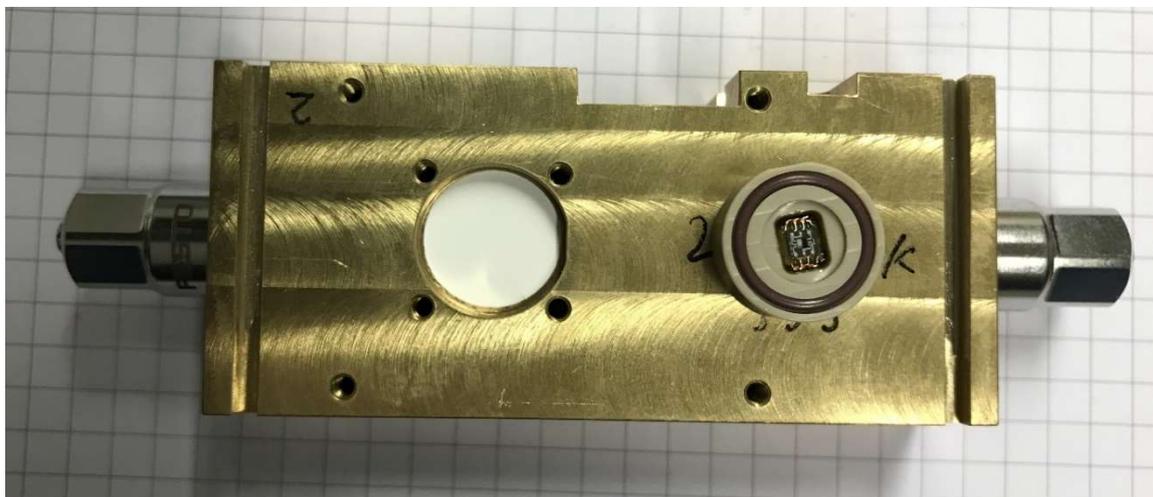


Abbildung 4-48: Grundkörper mit Strömungskanal und den beiden Aussparungen für das Gas-Modul (oben - vorn im Foto, mit PTFE-Dichtung) und seitlich (oben im Foto) für das Flow-Sensor-Modul

Das Gas-Sensor Modul und dessen Integration sind in den folgenden Abbildungen präsentiert.

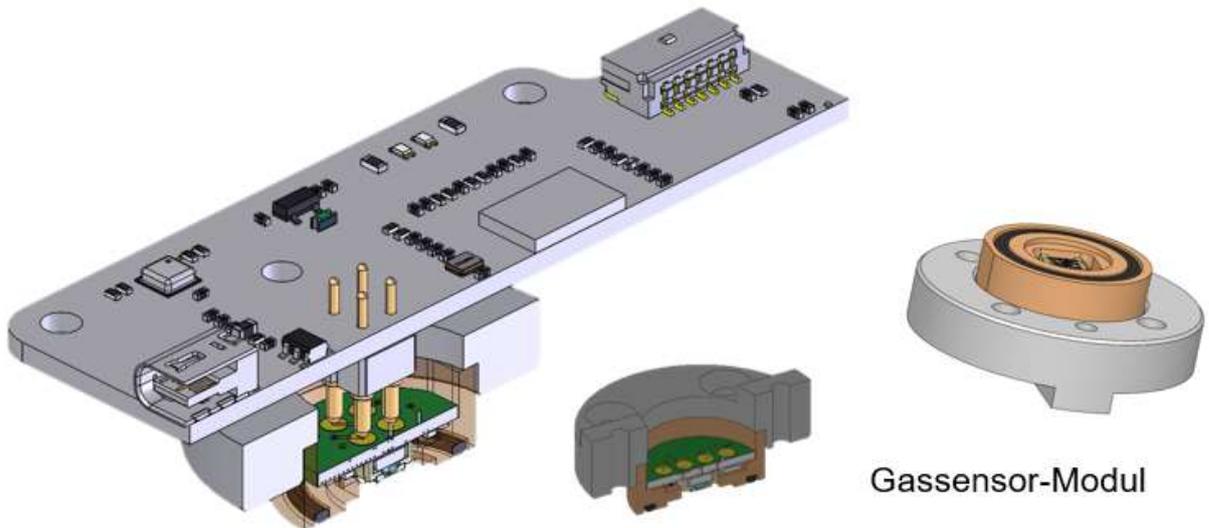


Abbildung 4-49: Das Gas-Sensor Modul (rechts) und dessen Integration im System (links) mit Kontaktierung über ein Pogo-Pin Array zur Hauptplatine

Die Pogo-Pins erlauben eine sehr robuste elektrische Kontaktierung des Moduls an die Elektronik ohne Signal-Verlust oder Erhöhung des Rauschens.

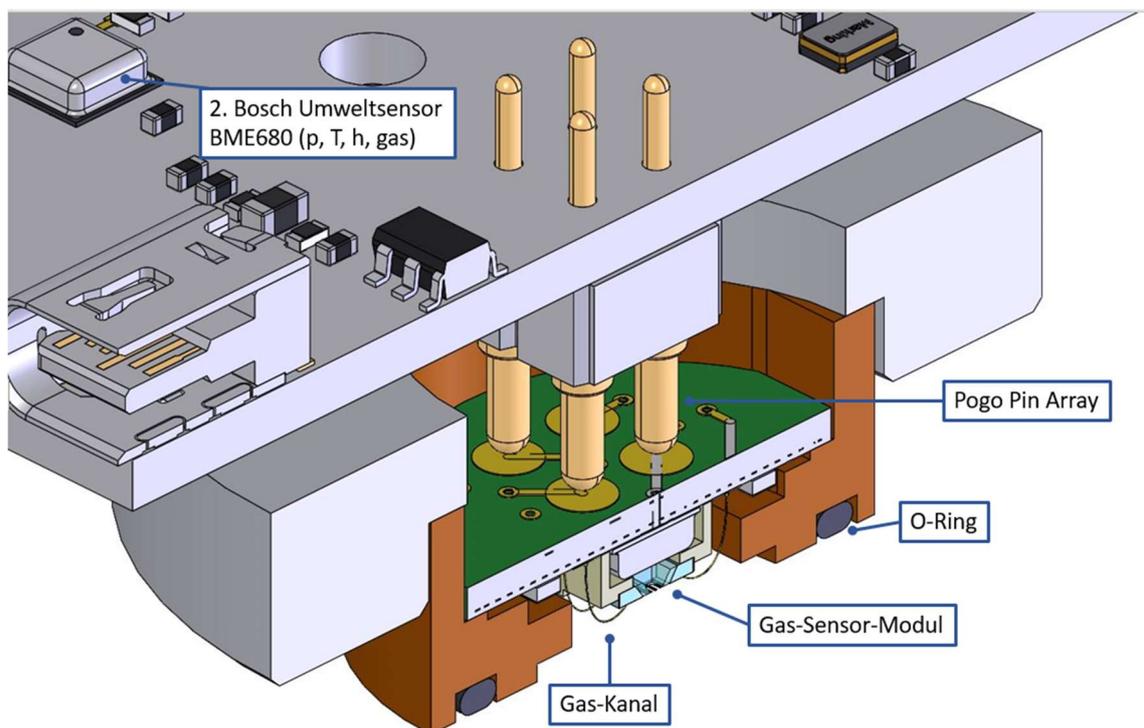


Abbildung 4-50: Details der Kontaktierung des Gas-Sensor Moduls über ein Pogo-Pin Array mit der Elektronik-Platine

Das Gas-Sensor Modul ist mit dem Grundkörper wechselbar verschraubt, über einen O-Ring gedichtet und mit einem Pogo-Pin Array zur Hauptplatine kontaktiert. Ein Adapterring dient gleichzeitig als Pressvorrichtung des gasdichtenden O-Rings und zur passgenauen Aufnahme der Hauptplatine mit dem Pogo-Pin Array.

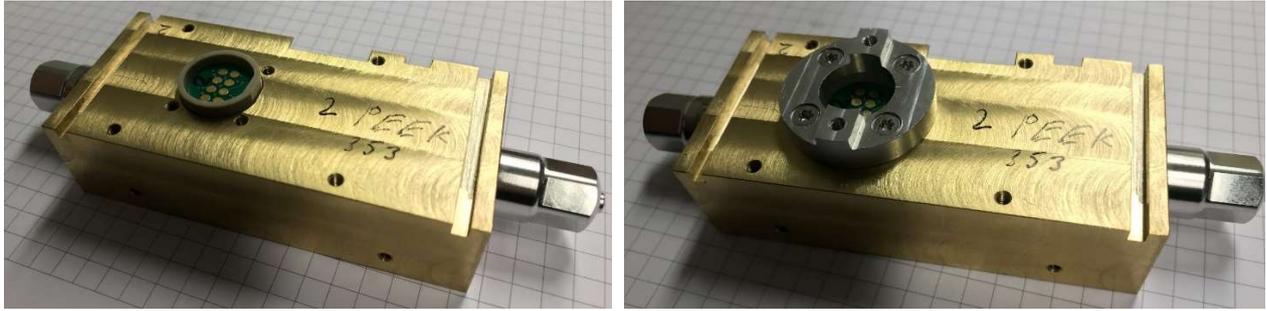


Abbildung 4-51: Grundkörper mit aufgesetztem Gas-Modul (links) und mit Adapterring verschraubt (rechts)



Abbildung 4-52: Über zwei Abstandshülsen und den Adapterring wird die Hauptplatine aufgeschraubt

Das bereits oben vorgestellte Flow-Modul zur Durchfluss-Messung ragt als Einstechfühler in den Hauptkanal und wird deshalb seitlich in den Grundkörper montiert, die Dichtung gewährleistet ein O-Ring, den elektrischen Anschluss ein Stecker zur Hauptplatine.



Abbildung 4-53: Grundkörper des Demonstrators

Seitlich im Grundkörper befindet sich die Aussparung für das Flow-Modul, das ebenfalls über eine O-Ring Dichtung verschraubt wird.

Abbildung 4-54 zeigt den Grundkörper des Demonstrators mit montierten Sensor-Modulen und der Hauptplatine, der in diesem Zustand, d.h. ohne angeschlossenes Display über USB mit dem PC-Messprogramm uneingeschränkt kommunizieren kann.



Abbildung 4-54: Im Grundkörper montiertes Flow-Modul

4.5.2 Messungen im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch

Zur Inbetriebnahme wurden die Systeme in einer Gemisch-Variation zwischen 100% Stickstoff und 100 % Wasserstoff vermessen. Die folgenden Grafiken zeigen die Ergebnisse für den thermischen Gassensor (Phasen- und Amplituden-Summe), für den Metalloxid-Sensor Bosch BME680 sowie für den Flow-Sensor.

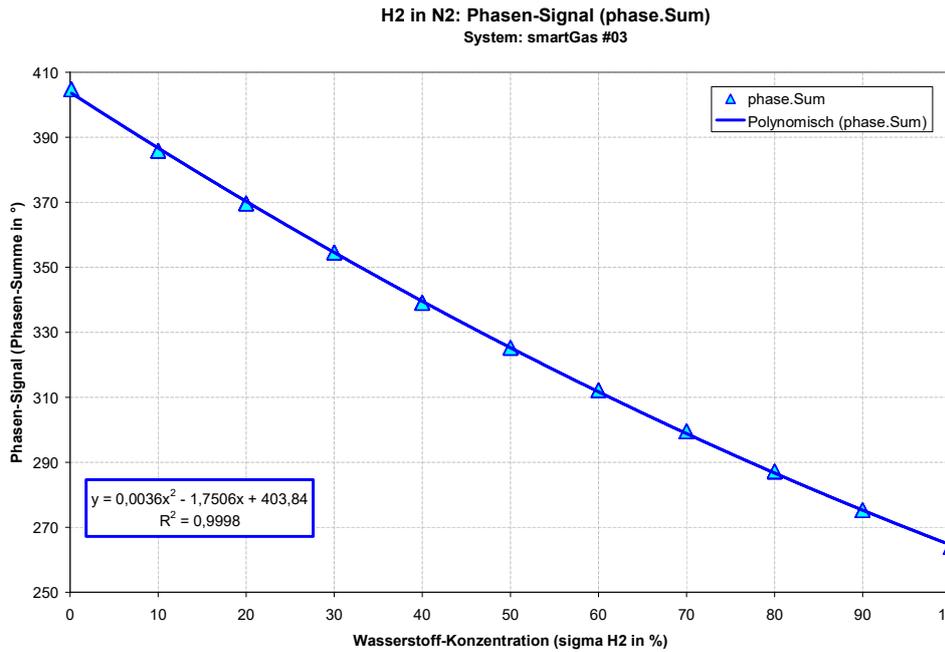


Abbildung 4-55:
Inbetriebnahme System SmartGas #03: Phasen-Summe über der Wasserstoff-Konzentration im N₂-H₂ Gemisch

Das Signal in Abbildung 4-55 zeigt eine gute Steigung über dem Messbereich.

Die Amplituden-Summe liefert bereits einen Hinweis darauf, dass das Signal ab einer Wasserstoff-Konzentration von 80 % in Sättigung geht, oder sogar wieder abnimmt. Dieser Effekt wird unten bei der Auswertung der GWI und ZBT Messreihen diskutiert.

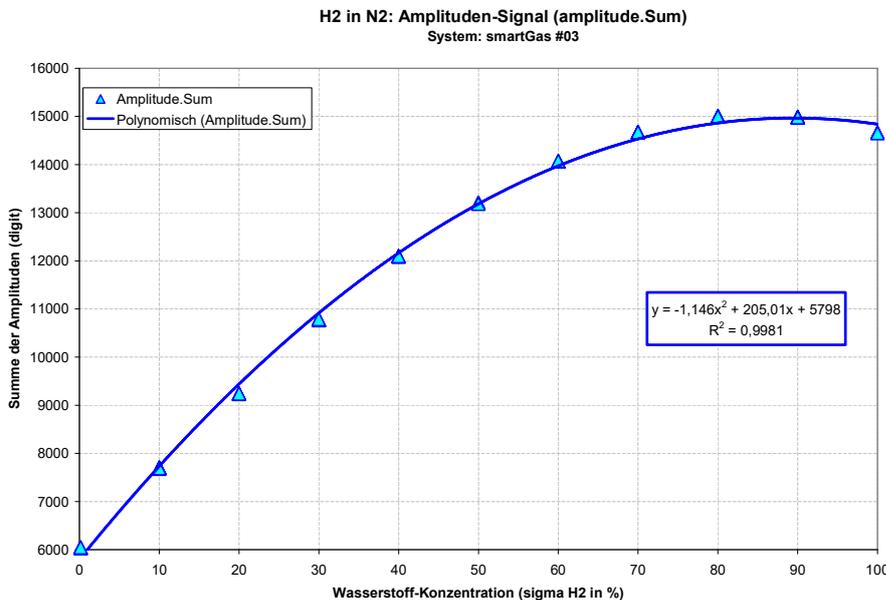
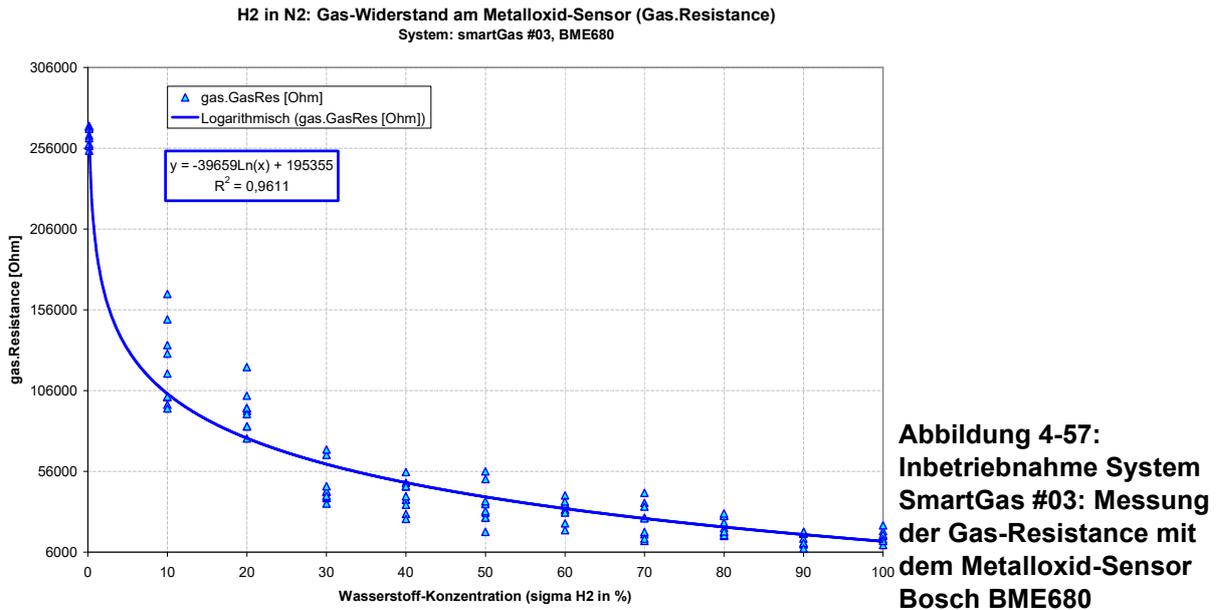


Abbildung 4-56:
Inbetriebnahme System SmartGas #03: Amplituden-Summe über der Wasserstoff-Konzentration im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch

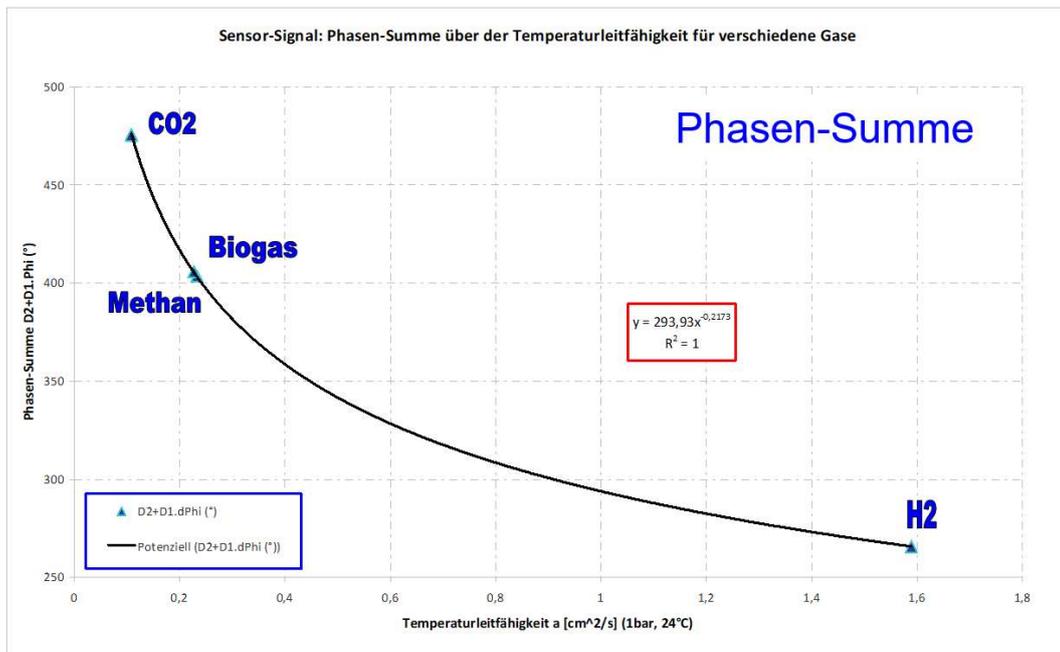
Der Metalloxid-Sensor Bosch BME 680 liefert leider im gefundenen Betriebsmodus ein nur unzureichendes Messergebnis: Die Wiederholbarkeit über mehrere Messungen bei derselben Konzentration ist nicht zufriedenstellend. Um eine Verbesserung zu erzielen, sollte in einem der nächsten Schritte der neu verfügbare Typ Bosch BME 688 in das Mess-System integriert werden, der über eine interne State-Machine eigenständig im vorgegebenen Zeitraster in µs-Auflösung seine Temperatur-Messungen durchführen kann: Dadurch wird eine verbesserte Wiederholgenauigkeit erwartet.



Die Kennlinie sättigt sich bei hoher Wasserstoff-Konzentration, die Messwerte zeigen ein großes Rauschband.

4.6 System-Optimierung entsprechend der Zuarbeit von GWI und ZBT

Mit dem System wurden zunächst einige Messungen mit Wasserstoff durchgeführt, um die Sensor-Signale betrachten zu können und den Nachweis zu erbringen, dass die Sensoren genügend empfindlich zur Detektion von reinem Wasserstoff (H₂) sind und um die Messwerte gegenüber der Theorie zu verifizieren.



In dieser ersten vereinfachten Test-Messreihe hat GWI 4 Gase ausgewählt: Kohlendioxid, aufbereitetes Biogas (95,98% Methan, 4,02% CO₂), Methan und Wasserstoff. Die Phasensumme sinkt quadratisch mit steigender Temperaturleitfähigkeit, die 32-fache Potenz des Phasen-Quotienten ergibt gar einen linearen Zusammenhang gegenüber der Temperaturleitfähigkeit. Auch die Wärmeleitfähigkeit lässt sich gegen das Phasensignal des thermischen Gassensors gut annähern.

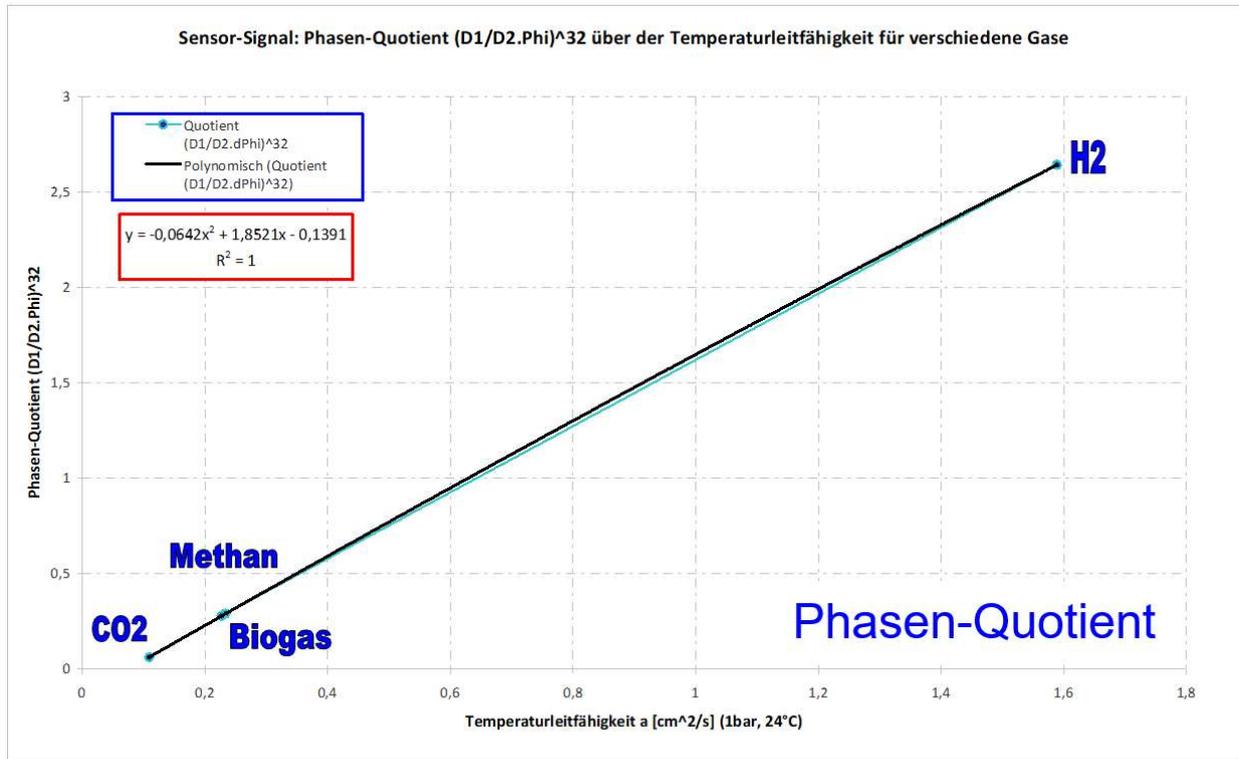


Abbildung 4-59: Linearer Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit für die 4 Test-Gase der ersten Messreihe @ GWI

Die Temperaturleitfähigkeit ist eine zusammengesetzte thermische Größe aus den Quotienten der Wärmeleitfähigkeit über dem Produkt aus Wärmekapazität und Dichte.

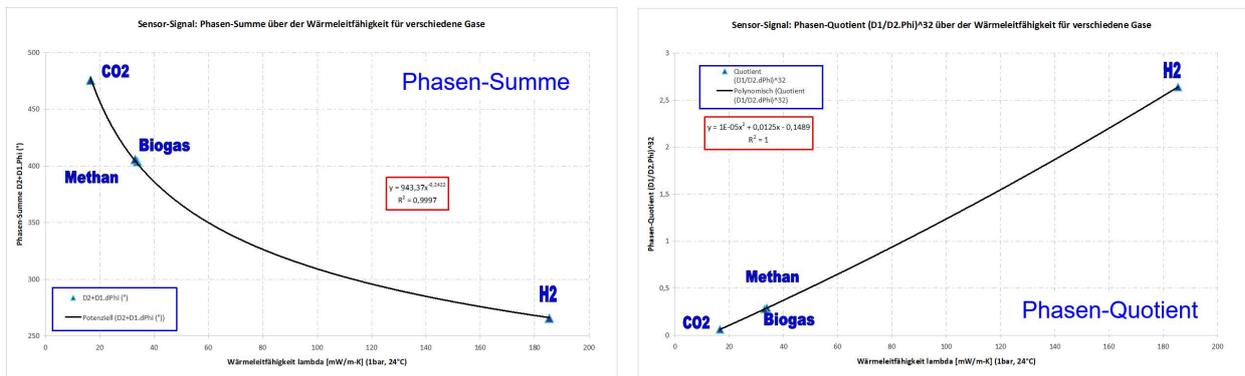


Abbildung 4-60: Für die 4 Test-Gase lässt sich der Zusammenhang aus Wärmeleitfähigkeit und den Sensor-Messwerten sowohl mit dem Phasen- als auch mit dem Amplituden-Signal ideal annähern

Mit nur 4 Test-Gasen gelang es sogar mit den Signalen des thermischen Sensors einen Zusammenhang zu Wärmekapazität und Dichte der Test-Gase herzustellen.

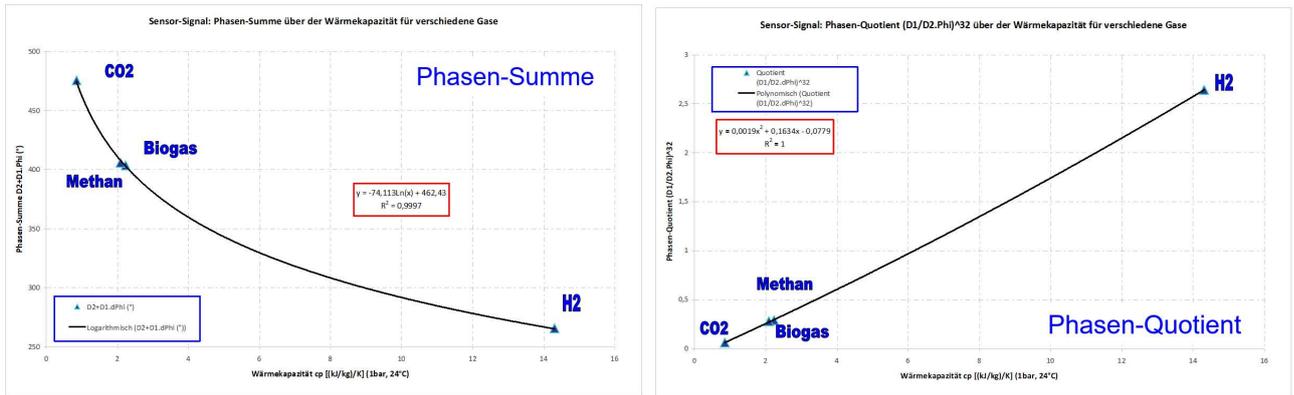


Abbildung 4-61: Gutes Regressionsergebnis für die Wärmekapazität gegenüber den Phasen- auch Amplituden-Signalen des thermischen Sensors für die 4 Test-Gase @ GWI

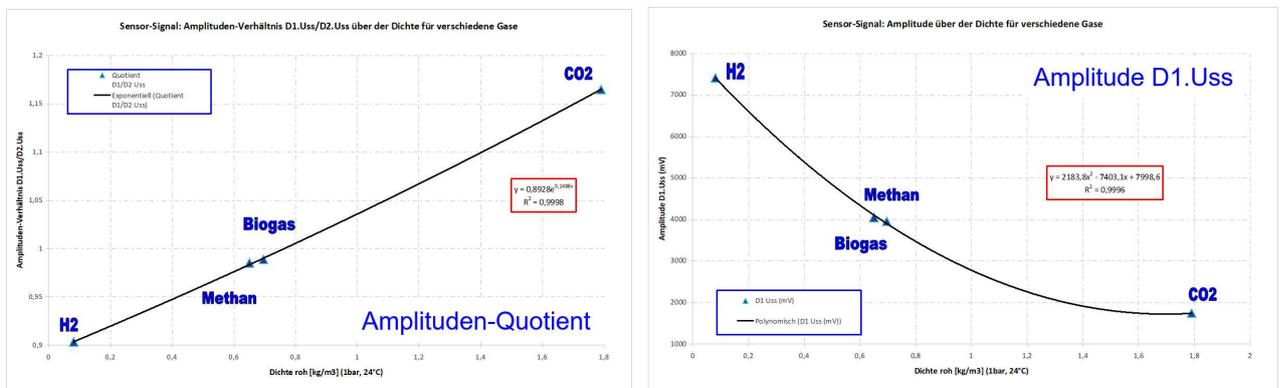


Abbildung 4-62: Annäherung der Gasdichte für die 4 Test-Gase @ GWI

Selbst die Gasdichte konnte für die 4 Test-Gase nach diesem Vorgehen erfolgreich angenähert werden, siehe Abbildung 4-62.

Für die 4 Test-Gase des ersten Versuchs wurden folgende Werte für die thermodynamischen Gas-Kenngrößen aus dem Programm REFPROP der NIST verwendet:

Tabelle 4-1: Kenngrößen der Gase für die 1. GWI-Messreihe

| RefProp10 | Druck: $p = 1,0$ bar und Temperatur $T = 25$ °C | | | |
|----------------------|---|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | Dichte ρ | Wärmekapazität c_p | Wärmeleitfähigkeit λ | Temperaturleitfähigkeit a |
| Einheit | in kg/m³ | in kJ/(kg·K) | in mW/(m·K) | in cm²/s |
| Gas | | | | |
| H ₂ | 0,0813 | 14,3063 | 185,8076 | 1,5981 |
| Methan | 0,6483 | 2,2316 | 33,9575 | 0,2347 |
| Aufbereitetes Biogas | 0,6938 | 2,0890 | 33,1245 | 0,2286 |
| CO ₂ | 1,7842 | 0,8508 | 16,6318 | 0,1096 |

Erweiterte Messreihe des GWI

In einer zweiten Messreihe beim GWI wurden weitere Gase zur Messung ausgewählt, um die Stützstellen für die Regressionen im Bereich zwischen Wasserstoff und Methan sowie zwischen Biogas und Kohlendioxid systematisch aufzufüllen, mit dem Ziel obige Hypothese für die Zusammenhänge zwischen Sensorsignalen und den verschiedenen physikalischen Gaseigenschaften zu bestätigen.

Tabelle 4-2: Kenngrößen der Gase für die 2. GWI-Messreihe: Auffüllung mit weiteren Gasgemischen zwischen Methan und Wasserstoff

| RefProp10 | Druck: p= 1,0 bar und Temperatur T= 25 °C | | | |
|---|---|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | Dichte ρ | Wärmekapazität c_p | Wärmeleitfähigkeit λ | Temperaturleitfähigkeit a |
| Gas | in kg/m ³ | in kJ/(kg·K) | in mW/(m·K) | in cm ² /s |
| H ₂ | 0,0813 | 14,3063 | 185,8076 | 1,5981 |
| 50 Vol.-% CH ₄ +50 Vol.-% H ₂ | 0,3643 | 3,5778 | 85,6744 | 0,6573 |
| 70 Vol.-% CH ₄ +30 Vol.-% H ₂ | 0,4777 | 2,8475 | 61,3713 | 0,4512 |
| 90 Vol.-% CH ₄ +10 Vol.-% H ₂ | 0,5914 | 2,3975 | 42,1289 | 0,2971 |
| Methan | 0,6483 | 2,2316 | 33,9575 | 0,2347 |
| Aufbereitetes Biogas | 0,6938 | 2,0890 | 33,1245 | 0,2286 |
| CO ₂ | 1,7842 | 0,8508 | 16,6318 | 0,1096 |

Die 4 weiteren Gasgemische finden nahezu ideal ihre Position auf den Regressionskennlinien der Temperaturleitfähigkeit sowohl für die Phasen-Summe als auch den Phasen-Quotienten.

Sensor-Signal: Phasen-Summe über der Temperaturleitfähigkeit für verschiedene Gase

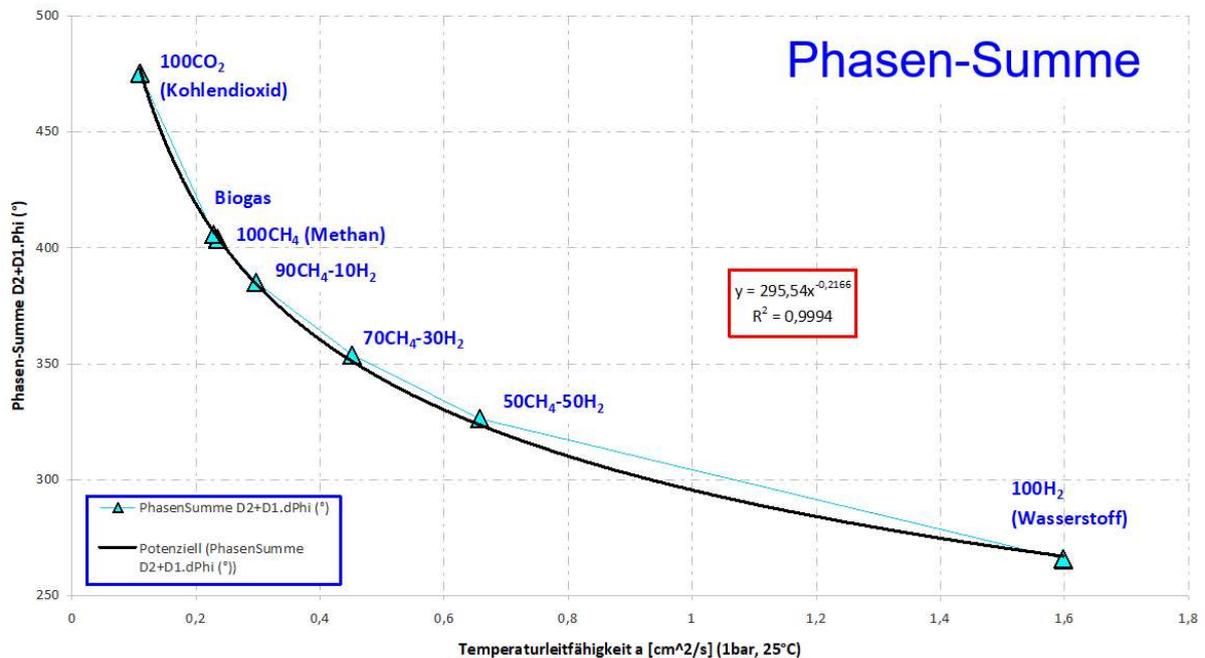


Abbildung 4-63: Ergänzung weiterer Messpunkte H₂-reicher Gasgemische in der 2. GWI-Messreihe

Der nahezu lineare Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit bleibt auch mit den ergänzten Methan-Wasserstoff-Gemischen erhalten. Dennoch sollte die „breite“ Lücke zwischen 50 % CH₄/50 % H₂ bis zu reinem Wasserstoff, d.h. für die Temperaturleitfähigkeiten zwischen 0,7 bis 1,6 cm²/s in Zukunft noch ergänzt werden.

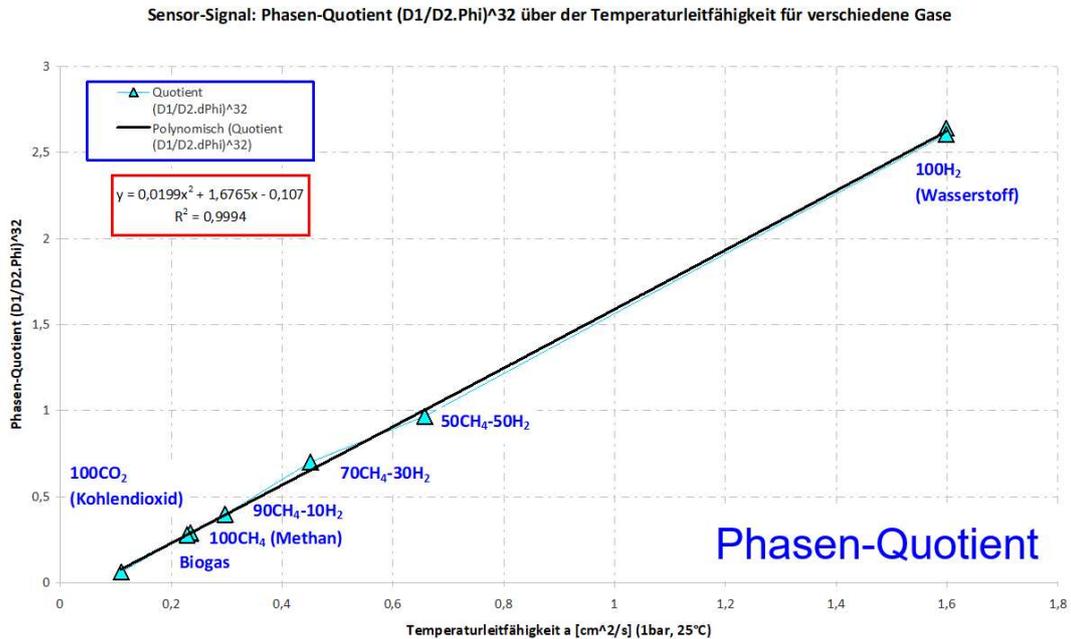


Abbildung 4-64: Linearer Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit für die weiteren 3 wasserstofffreien Gasgemische der 2. Messreihe

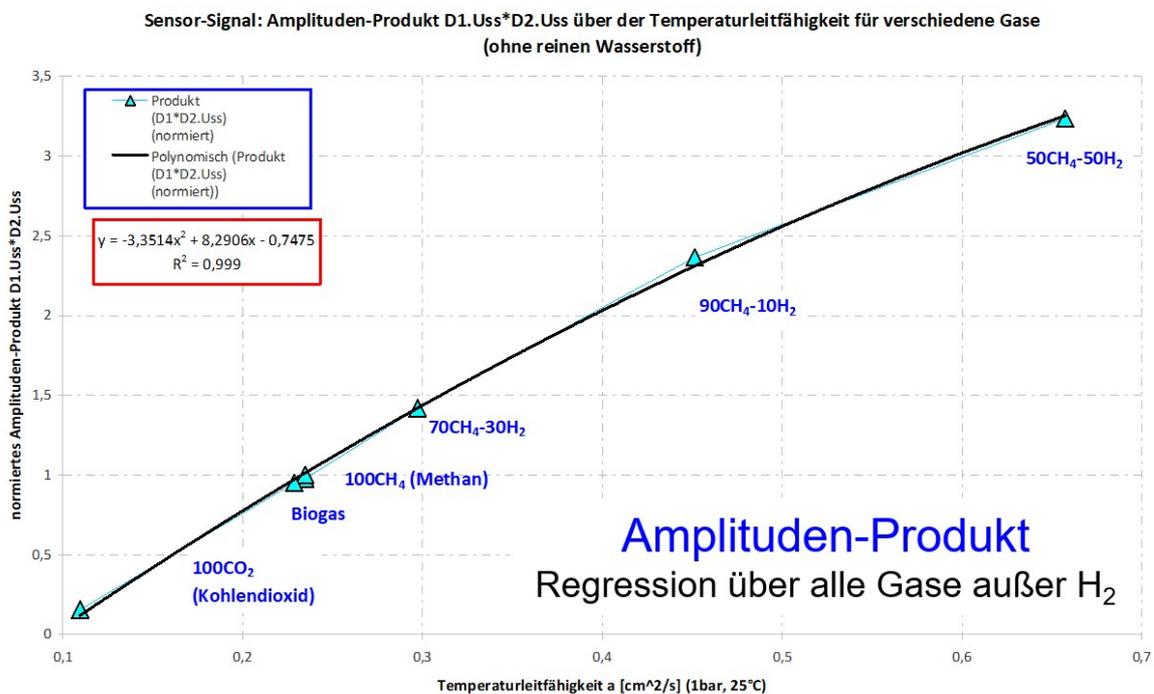


Abbildung 4-65: In einem bestimmten Bereich (außer reinem H₂) liegt für die Gase der beiden GWI-Messreihen auch das Amplituden-Produkt auf einer Regressionskurve zur Temperaturleitfähigkeit

Bei den 4 Testgasen der ersten GWI-Messreihe konnte eine gute Regressionsbeziehung zwischen Messwerten und der **Wärmeleitfähigkeit** gefunden werden, die neuen 3 Gasgemische der 2. GWI-Messreihe bestätigen diese Regressionsbeziehung.

Sensor-Signal: Phasen-Summe über der Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Gase

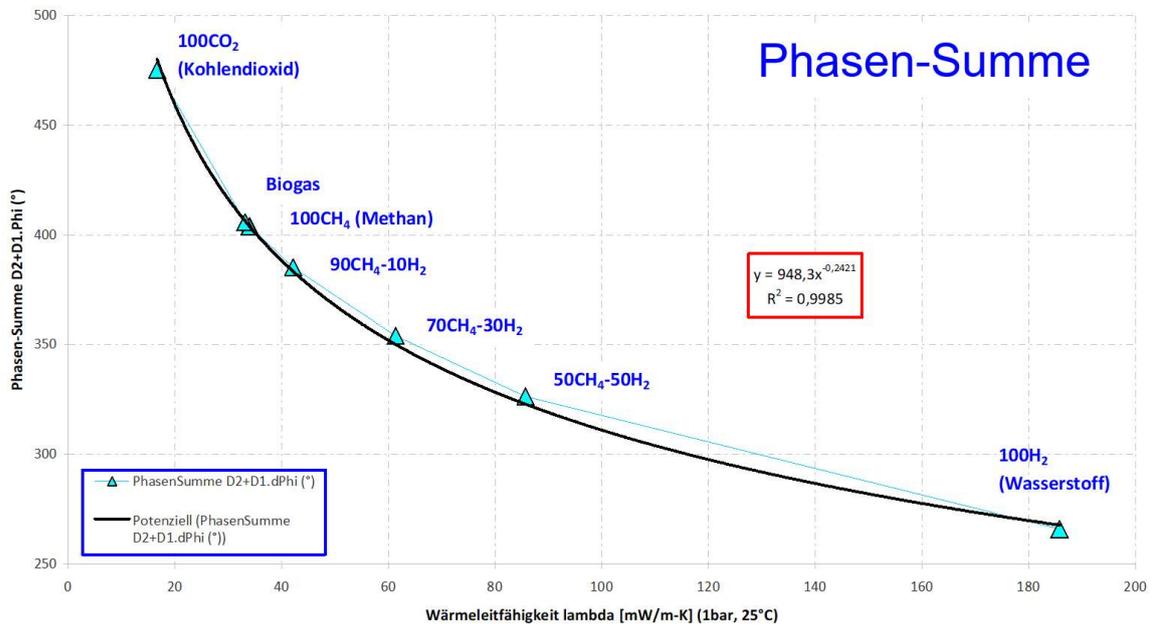


Abbildung 4-66: Zusammenhang zwischen der Phasen-Summe und der Wärmeleitfähigkeit mit gutem Regressionsergebnis nach GWI Messreihe 2

Sensor-Signal: Phasen-Quotient (D1/D2.Phi)^32 über der Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Gase

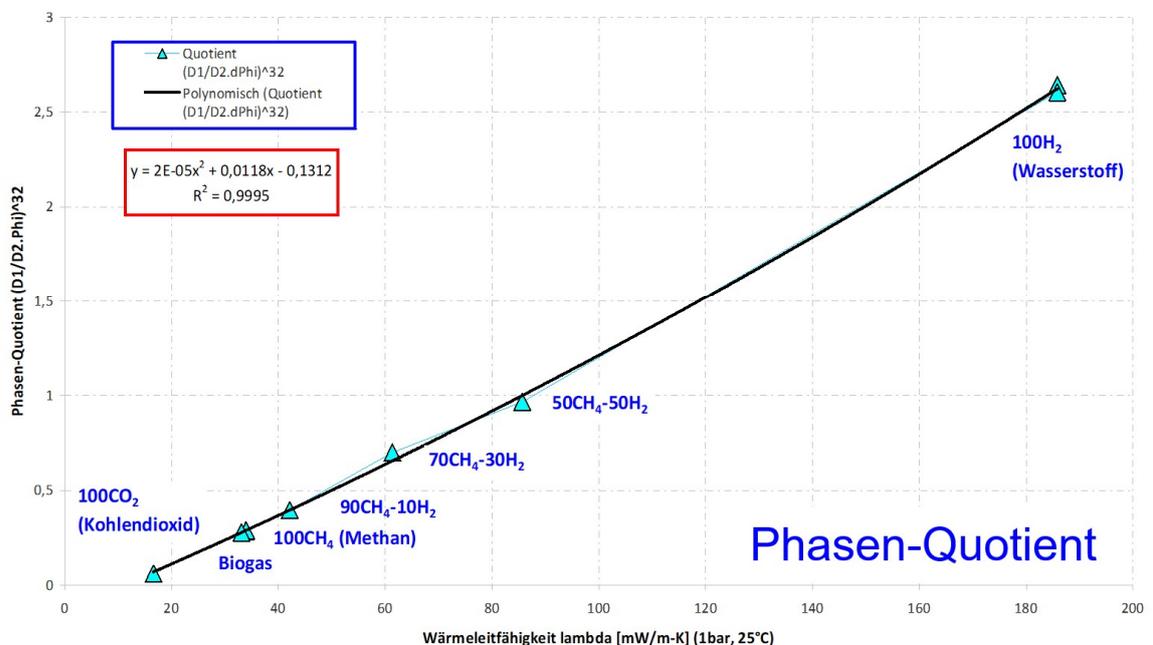


Abbildung 4-67: Mit dem Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Wärmeleitfähigkeit besteht ein guter Regressions-Zusammenhang mit den ergänzten Gasen der 2. GWI-Messreihe

Schwierigkeiten bildeten die erweiterten Mess-Gase im Hinblick auf die Regressions-Beziehungen der Messergebnisse zu **Wärmekapazität und Dichte**. Die Messwerte für 90 % CH₄/10 % H₂, 70 % CH₄/30 % H₂ und 50 % CH₄/50 % H₂ lagen nicht auf der erwarteten Regressionslinie für die Bestimmung der Wärmekapazität. Werden die Messwerte für reinen Wasserstoff nicht berücksichtigt, so korrelieren die Messwerte des thermischen Sensors gut gegenüber der Wärmekapazität der betrachteten Gasgemische (

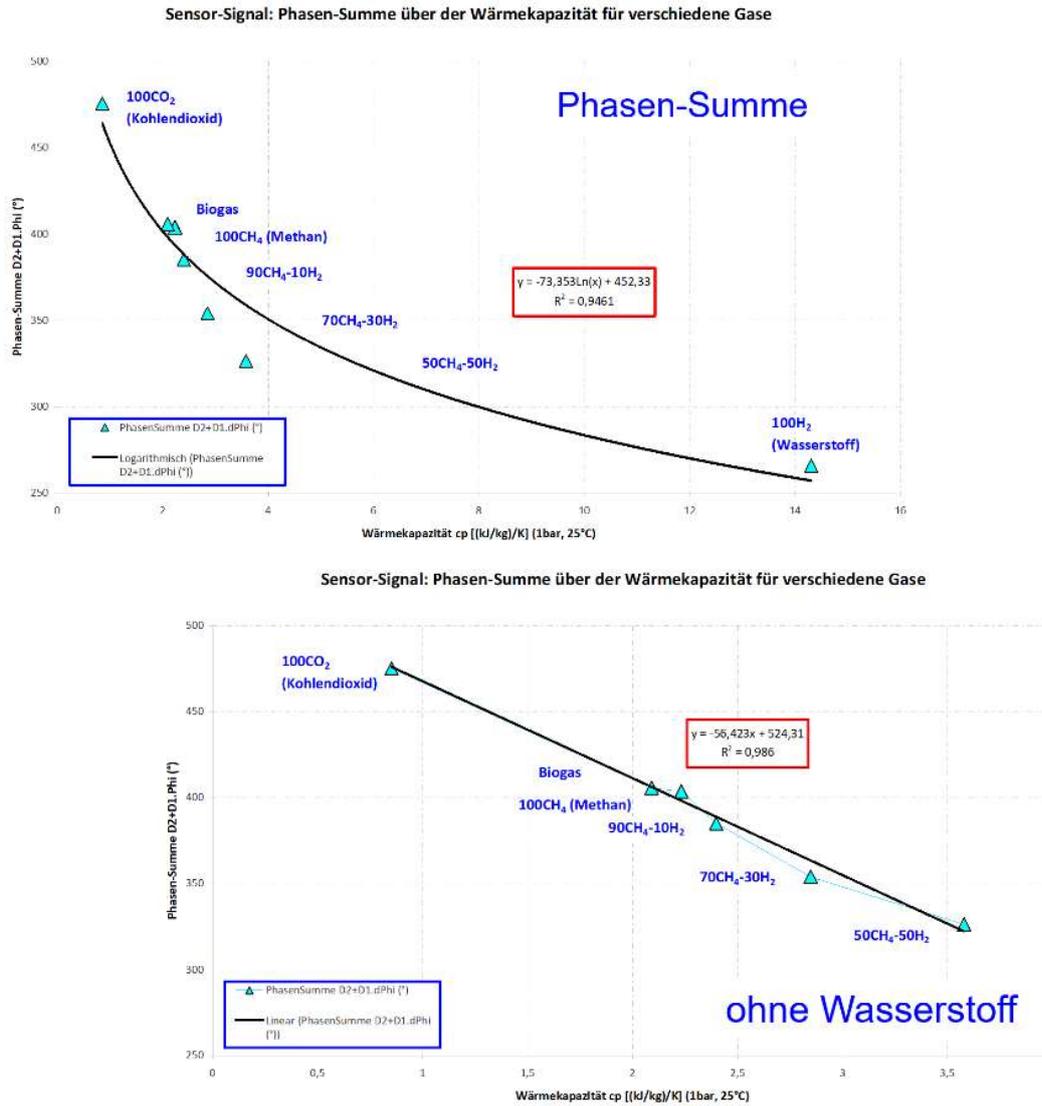


Abbildung 4-68: Phasen-Summe über die Wärmekapazität für verschiedene Gase, unten ohne Wasserstoff nach GWI Messreihe 2

). Wasserstoff als „extremes Gas“ beeinflusst in der aktuellen Beschaltung die vom Heizer abgegebene Leistung. Zur exakten Messung der Wärmekapazität muss entweder die vom Heizer abgegebene Energie oder die Heizer-Temperatur konstant gehalten werden.

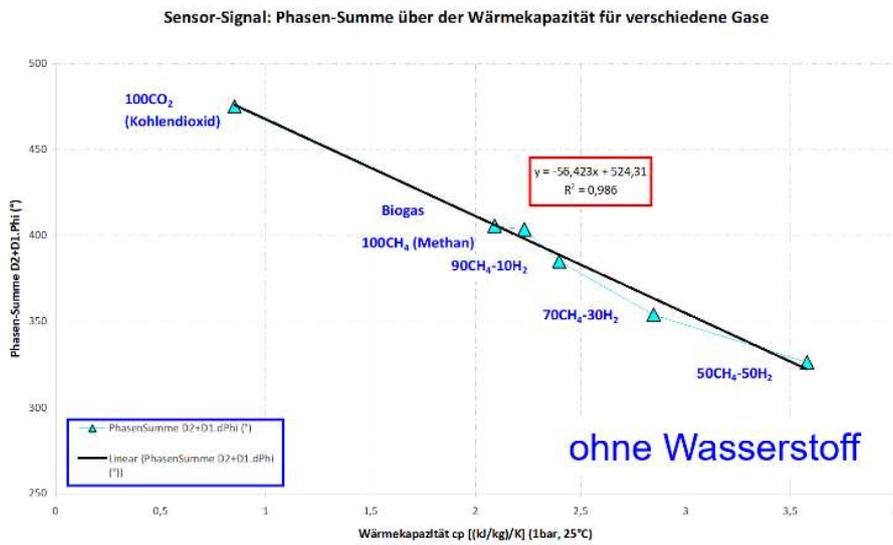
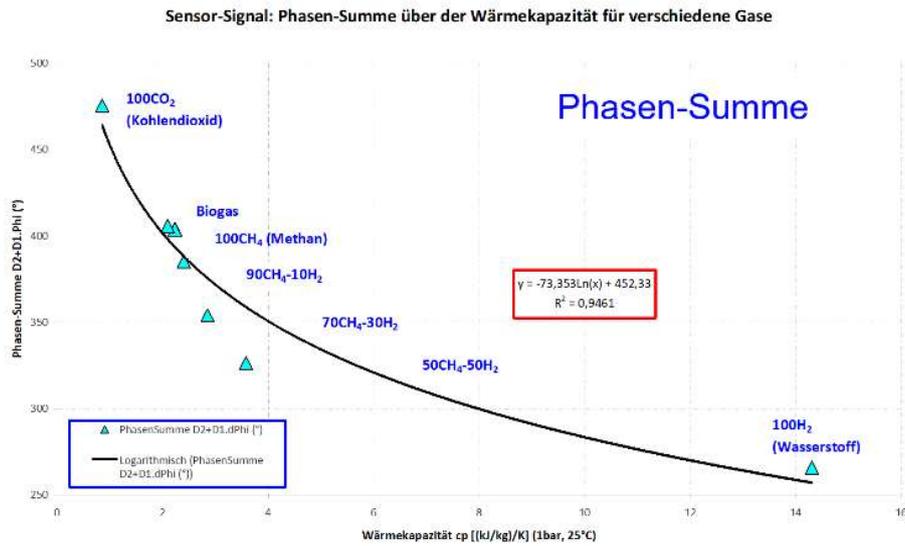


Abbildung 4-68: Phasen-Summe über die Wärmekapazität für verschiedene Gase, unten ohne Wasserstoff nach GWI Messreihe 2

Ohne reinem Wasserstoff korrelieren die Messwerte des thermischen Sensors gut gegenüber der Wärmekapazität der betrachteten Gasgemische, siehe

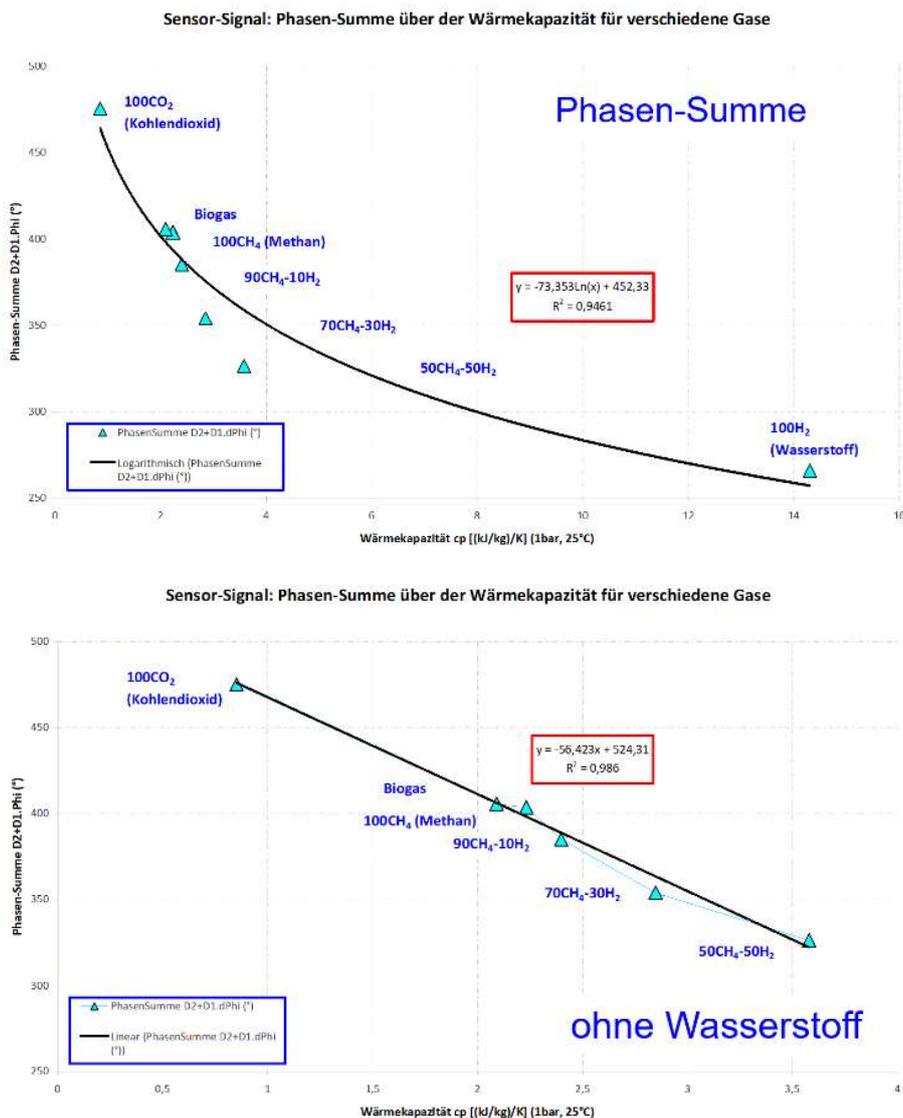


Abbildung 4-68: Phasen-Summe über die Wärmekapazität für verschiedene Gase, unten ohne Wasserstoff nach GWI Messreihe 2

rechts. Reiner Wasserstoff scheint die vom Heizer abgegebene Energie zu beeinflussen, so dass die Phasen-Summe höher liegt, als im Vergleich zu den anderen Gasgemischen erwartet.

Im ersten Ansatz sollte mit dem theoretischen Modell zur Analogie einer Wellenausbreitung im Raum die Dämpfung der Amplitude auch proportional zur Gasdichte erfolgen, was im Ergebnis der ersten GWI-Messreihe erhofft wurde *Formel (19)*. Die ergänzten 3 Wasserstoff-Methan Gemische widerlegen allerdings diese Hypothese.

$$x_n = \sqrt{\frac{a T_0}{\pi}} \ln n \tag{19}$$

mit:

- x_n Eindringtiefe
- T_0 Heizer-Temperatur
- n n-ter Teil des Wertes T_0

Die neuen Messpunkte für ergänzten die 3 Gase liegen NICHT auf der erwarteten Linie. Vermutet wird eine hohe Temperaturabhängigkeit der Dichte, da das Gas aufgrund der „extremen“ Eigenschaften des Wasserstoffs vom Heizer unterschiedlich stark lokal erhitzt wird. Leider waren die Messergebnisse mit dem 4-Finger Sensor der AMG-te gegenüber den Referenz-Gasgemischen nicht empfindlich genug, sonst könnte wie im Projekt geplant mit einem zweiten physikalischen Messprinzip – der Bestimmung der Gas-Viskosität in Beziehung zur Resonanzgüte der Schwinger – die Gas-Dichte ermittelt werden.

Die relative Dichte der Gase nimmt mit steigender Temperatur in etwa quadratisch ab: Im Intervall von 100 °C zu 200 °C sinkt die relative Gasdichte um etwa 20 %. Aus diesem Grund ist es für vergleichende Messungen unterschiedlicher Gasgemische wichtig, diese bei bekannter Temperatur zu messen.

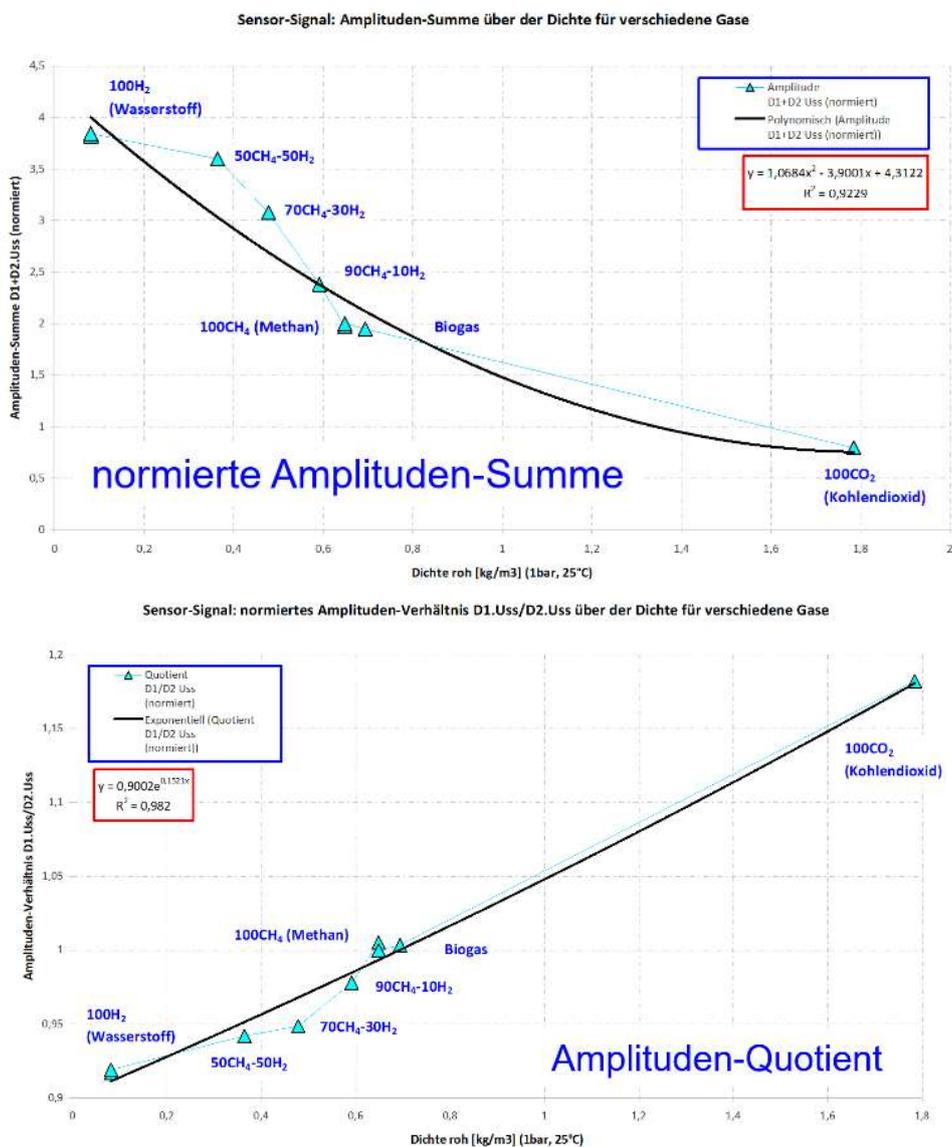


Abbildung 4-69: Die Messwerte der ergänzten 3 Methan-Wasserstoff Gasgemische liegen nicht auf der erwarteten Regressions-Kennlinie

Besteht eine zu hohe Temperaturabhängigkeit der Dichte?

Wenn Temperaturleitfähigkeit a und die Wärmeleitfähigkeit λ mit den Messwerten gut korrelieren, dann muss der Divisor $\rho \cdot c_p$ nach Formel (20) ebenfalls ein gutes Regressionsergebnis gegenüber den Messwerten erzeugen. Es gilt:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (20)$$

Die GWI-Messwerte aus Messreihen 1 und 2 korrelieren wie erwartet zum Produkt aus der Gasdichte ρ und der Wärmekapazität c_p für die Signale Phase und Amplitude des thermischen Gassensors.

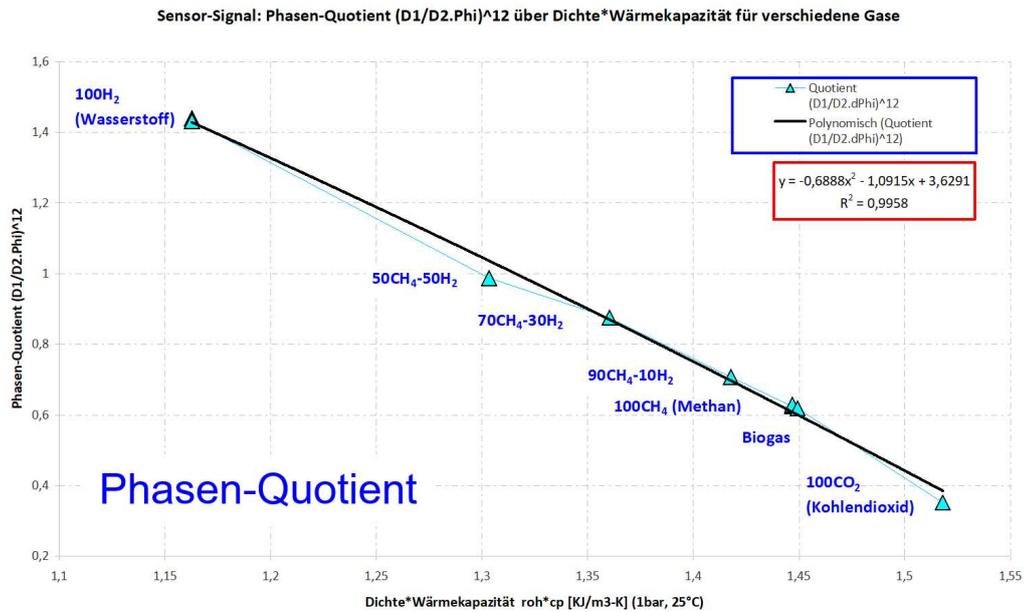


Abbildung 4-70: akzeptables Regressions-Ergebnis des Phasen-Quotients in 12-facher Potenz gegenüber dem Produkt aus Gasdichte und Wärmekapazität nach GWI Messreihe 2

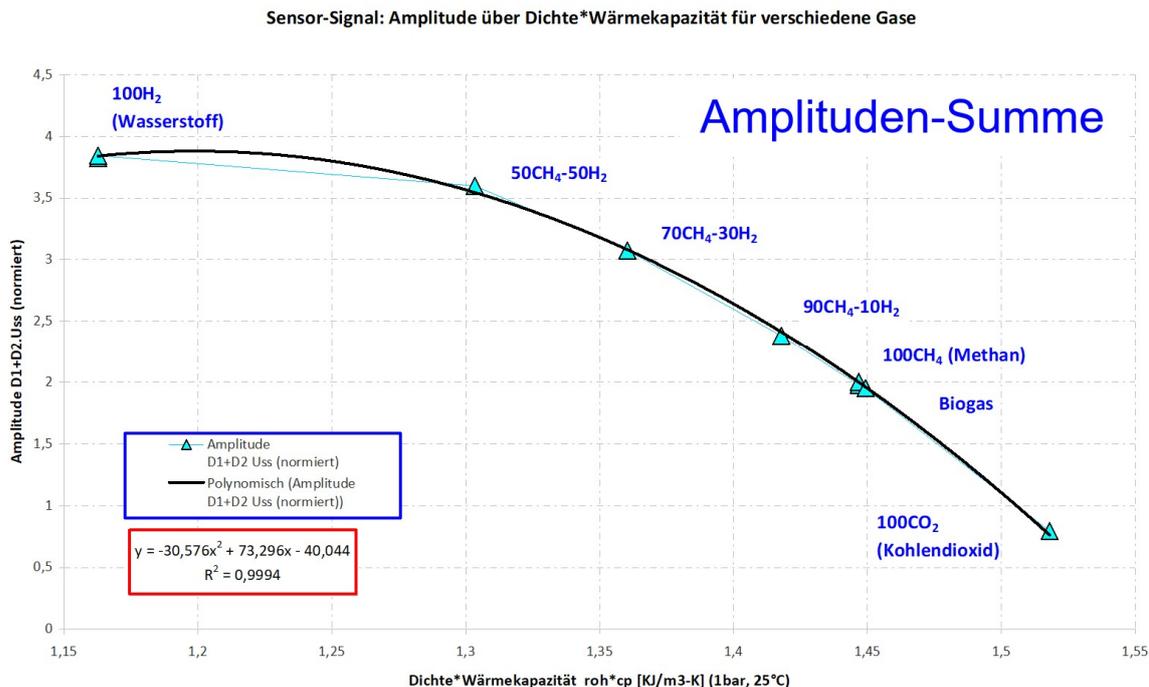


Abbildung 4-71: Korrelation der normierten Amplituden-Summe für die Gase der GWI-Messreihe 1 und 2 mit dem Produkt aus Gasdichte und Wärmekapazität

Die normierte Amplituden-Summe korreliert für die Gase der GWI-Messreihe 1 und 2 gut mit dem Produkt aus Gasdichte und Wärmekapazität.

Messreihen beim ZBT

Das ZBT hat sich im Forschungsvorhaben zum Ziel gestellt, insbesondere mehrkomponentige Gasgemische voneinander unterscheiden zu können. So wurden in drei Messreihen 5-komponentige Gasgemische untersucht. Dabei handelte es sich um Variationen der Gase Stickstoff (N₂), Wasserstoff (H₂), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Propan (C₃H₈). Die Anteile dieser Gase wurden entsprechend Versuchsplan variiert, wobei ZBT-Messreihe 1 und 2 die Kombinationen mit den reinen Gasen als Referenzwerte beinhaltete und ZBT-Messreihe 3 besonders Gasgemische mit hohem Wasserstoffanteil berücksichtigte. Mit Messreihe 2 wurde Messreihe 1 bei längeren Spülzeiten und geringerem Gesamt-Durchfluss wiederholt.

Die folgende Tabelle 4-3 zeigt die Versuchspläne des ZBT, wobei die Einzelversuche bereits nach aufsteigender Temperaturleitfähigkeit der Gemische sortiert wurden.

Tabelle 4-3: Versuchspläne der 3 ZBT-Messreihen, sortiert nach aufsteigender Temperaturleitfähigkeit

| Gas | CH4 (vol%/100) | N2 (vol%/100) | H2 (vol%/100) | CO2 (vol%/100) | C3H8 (vol%/100) |
|----------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| ZBT Versuchsreihe 1 | | | | | |
| VP01_M16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| VP01_M02 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0,5 |
| VP01_M06 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| VP01_M13 | 0,5 | 0 | 0 | 0,25 | 0,25 |
| VP01_M11 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0 | 0,25 |
| VP01_M08 | 0,75 | 0 | 0 | 0 | 0,25 |
| VP01_M01 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0,25 | 0 |
| VP01_M05 | 0,75 | 0 | 0 | 0,25 | 0 |
| VP01_M15 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| VP01_M04 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| VP01_M10 | 0,75 | 0,25 | 0 | 0 | 0 |
| VP01_M17 | 0,5 | 0 | 0,25 | 0 | 0,25 |
| VP01_M07 | 0,5 | 0 | 0,25 | 0,25 | 0 |
| VP01_M14 | 0,5 | 0,25 | 0,25 | 0 | 0 |
| VP01_M03 | 0,75 | 0 | 0,25 | 0 | 0 |
| VP01_M09 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0 | 0 |
| VP01_M12 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| ZBT Versuchsreihe 2 | | | | | |
| VP02_M14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| VP02_M17 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0,5 |
| VP02_M08 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| VP02_M16 | 0,5 | 0 | 0 | 0,25 | 0,25 |
| VP02_M03 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0 | 0,25 |
| VP02_M15 | 0,75 | 0 | 0 | 0 | 0,25 |
| VP02_M01 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0,25 | 0 |
| VP02_M06 | 0,75 | 0 | 0 | 0,25 | 0 |
| VP02_M05 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| VP02_M13 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| VP02_M12 | 0,75 | 0,25 | 0 | 0 | 0 |
| VP02_M11 | 0,5 | 0 | 0,25 | 0 | 0,25 |
| VP02_M10 | 0,5 | 0 | 0,25 | 0,25 | 0 |
| VP02_M02 | 0,5 | 0,25 | 0,25 | 0 | 0 |
| VP02_M04 | 0,75 | 0 | 0,25 | 0 | 0 |
| VP02_M09 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0 | 0 |
| VP02_M07 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| ZBT Versuchsreihe 3 | | | | | |
| VP03_M01 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| VP03_M05 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| VP03_M02 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| VP03_M03 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,1 |
| VP03_M04 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,1 |
| VP03_M11 | 0,35 | 0,05 | 0,5 | 0,05 | 0,05 |
| VP03_M06 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0 | 0 |
| VP03_M12 | 0,25 | 0,05 | 0,6 | 0,05 | 0,05 |
| VP03_M07 | 0,4 | 0 | 0,6 | 0 | 0 |
| VP03_M13 | 0,15 | 0,05 | 0,7 | 0,05 | 0,05 |
| VP03_M08 | 0,3 | 0 | 0,7 | 0 | 0 |
| VP03_M14 | 0,05 | 0,05 | 0,8 | 0,05 | 0,05 |
| VP03_M09 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0 | 0 |
| VP03_M10 | 0,1 | 0 | 0,9 | 0 | 0 |

Nachfolgend ist ein erster Eindruck der Beziehung Phasen-Summe der Messergebnisse und Temperaturleitfähigkeit der Gasgemische über die 3 ZBT Messreihen gegeben.

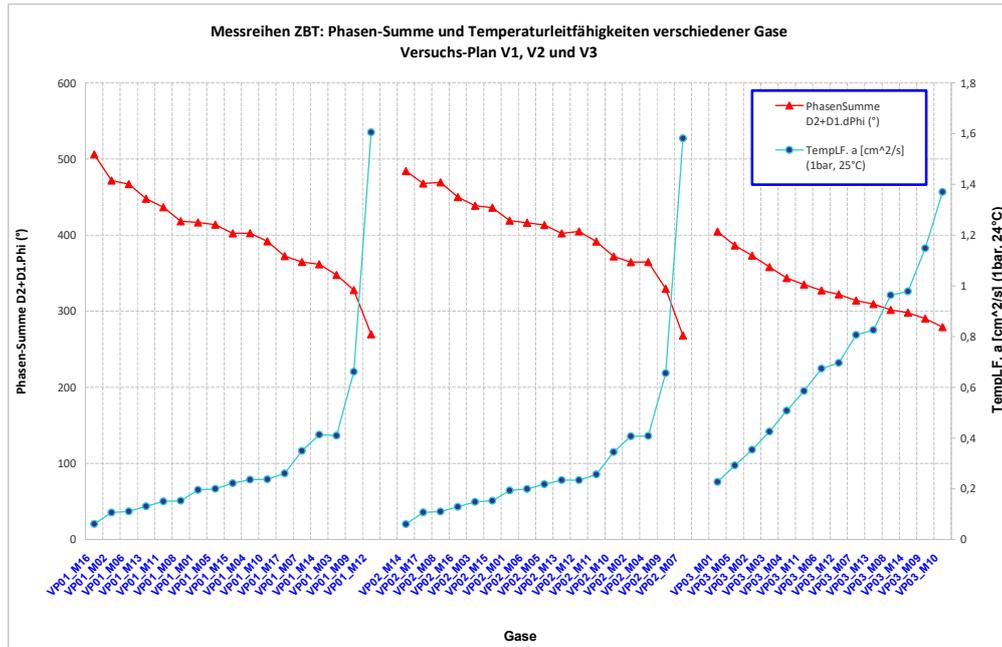


Abbildung 4-72: Überblick über die Entwicklung der gemessenen Phasen-Summe zur Temperaturleitfähigkeit für die Gasmische der 3 ZBT Versuchsreihen

In guter Regressions-Qualität lässt sich erneut die Beziehung zwischen der Phasen-Summe des thermischen Gassensors und der Temperaturleitfähigkeit der verwendeten Gasmische herstellen.

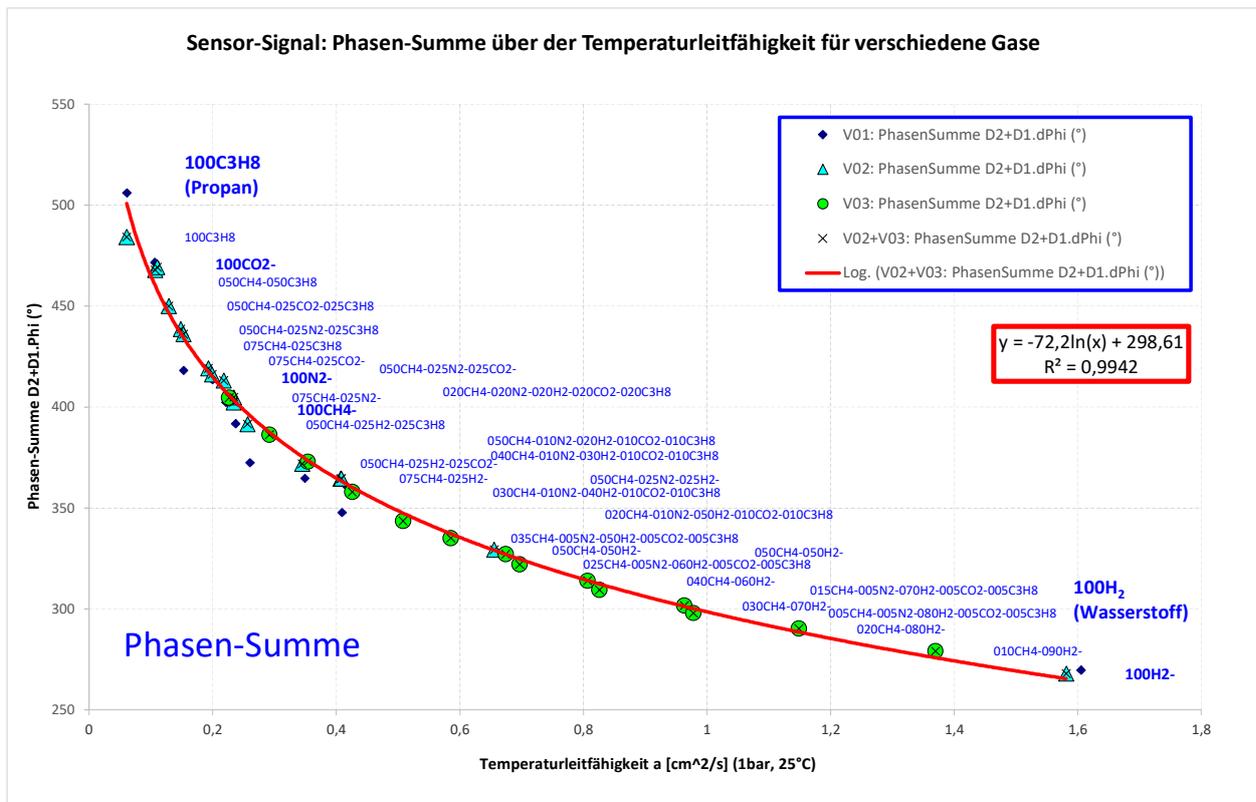


Abbildung 4-73: ZBT-Versuchsreihen: Korrelation zwischen Phasensumme und Temperaturleitfähigkeit über sämtliche Gasmische der 3 ZBT-Versuchsreihen

Der nach den GWI-Ergebnissen erwartete lineare Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit kann mit dem ZBT-Demonstrator nur bis zu einer Temperaturleitfähigkeit $a = 0,9 \text{ m}^2/\text{s}$ gezeigt werden. Danach geht das ZBT-System in Sättigung – eine physikalisch nicht einfach erklärbare längere Phasenlaufzeit zwischen Heizer und dem näheren Detektor 1 gegenüber einer kürzeren Phasenlaufzeit zum vom Heizer weiter entfernten Detektor 2 wurde nur bei reinem Wasserstoff in Versuchsreihe 1 und 2 gemessen, die mit Wasserstoff reichen Gasgemische der Versuchsreihe 3 zeigen eine (zumindest) vorstellbare gleich lange Phasenlaufzeit. Da die Signale beider Detektoren unterschiedlich stark verstärkt werden müssen, ist ein durch die Beschaltung denkbarer Phasenoffset zwischen Detektor 1 und 2 möglich. Wie bereits oben angemerkt, scheint sich die in wasserstoffreichen Gemischen vom Heizer abgegebene Energie gegenüber den üblichen Brenngasen zu ändern, die Phasenlage sinkt mit höher werdender Wasserstoff-Konzentration am Detektor 2 stärker als am Detektor 1. Letztlich ist es auch möglich, dass die μ Controller-Elektronik des Systems keine kleineren Phasensummen als 132° detektieren kann und somit der Quotient der Phasensignale in seine Sättigung bei 1 läuft. Das sollte in weiteren Arbeiten am System analysiert und der Fehler behoben werden.

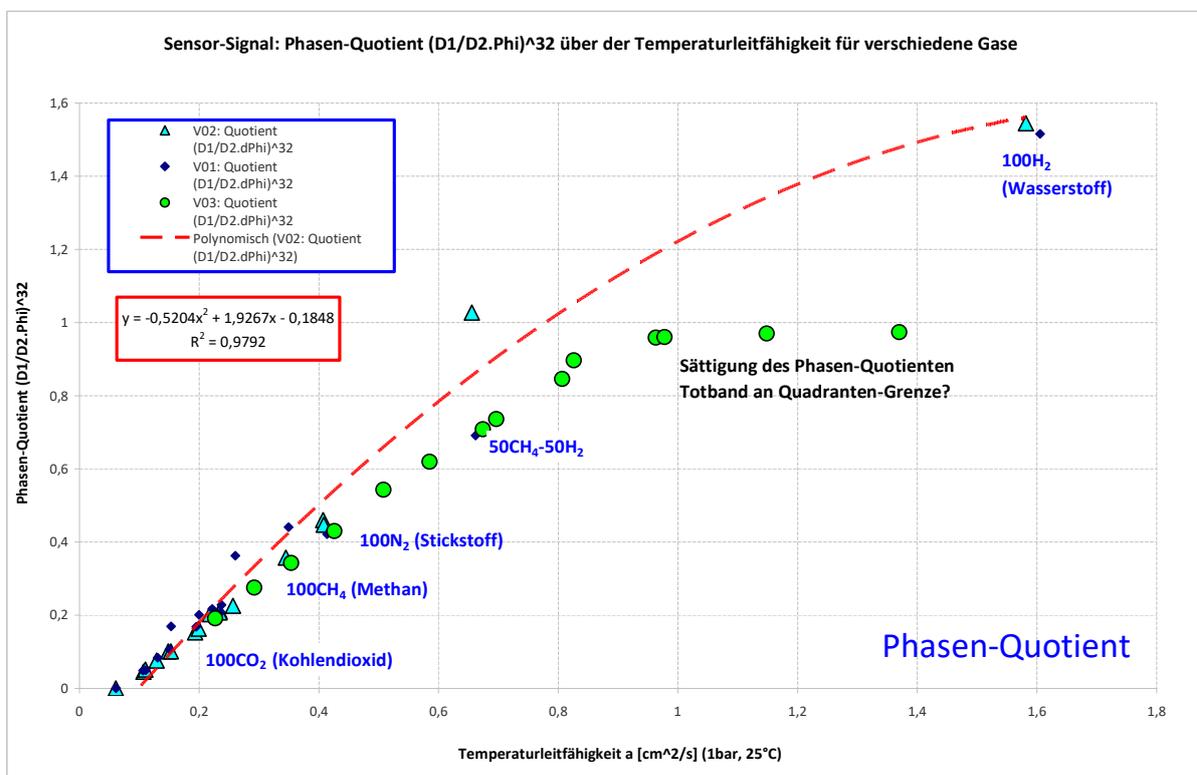


Abbildung 4-74: Linearer Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit

Der lineare Zusammenhang des Phasen-Quotienten in 32-facher Potenz gegenüber der Temperaturleitfähigkeit kann mit dem ZBT-Demonstrator nur bis zu einer Temperaturleitfähigkeit $a = 0,9 \text{ m}^2/\text{s}$ gezeigt werden, bei höherer Temperaturleitfähigkeit geht der Quotient bei 1 in Sättigung, siehe Abbildung 4-74.

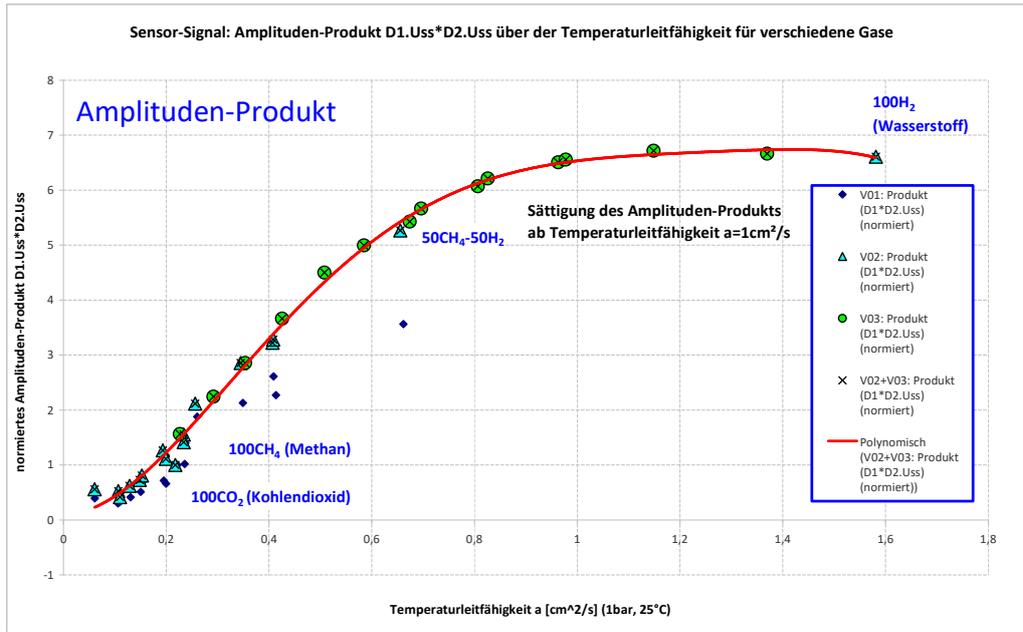


Abbildung 4-75: Amplituden-Produkt $D1.Uss \cdot D2.Uss$ in Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit für verschiedene Gase

Auch das Amplituden-Produkt zeigt ab $a = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ einen Effekt der Sättigung. Um die Empfindlichkeit des thermischen Sensors zu erhöhen, ist hierfür die Ursache zu ermitteln.

So wie bei den GWI-Messungen kann mit den Ergebnissen der ZBT-Versuchsreihen im Wesentlichen eine gute Korrelation zwischen der Phasensumme und der **Wärmeleitfähigkeit** abgebildet werden.

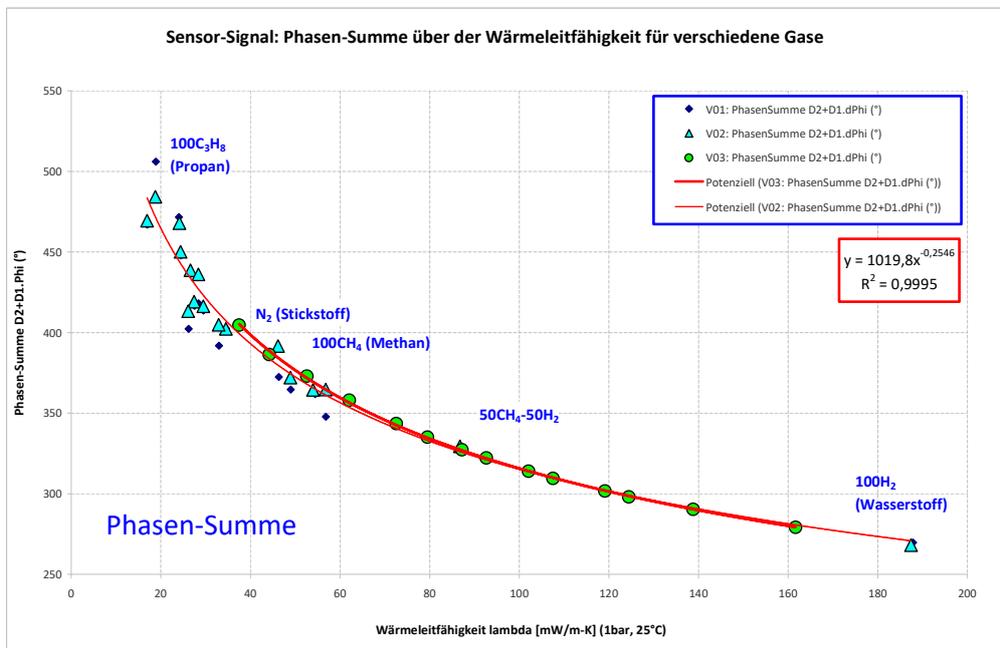


Abbildung 4-76: Zusammenhang zwischen der Phasen-Summe und der Wärmeleitfähigkeit mit gutem Regressionsergebnis, insbesondere für die ZBT-Versuchsreihe 2 und 3

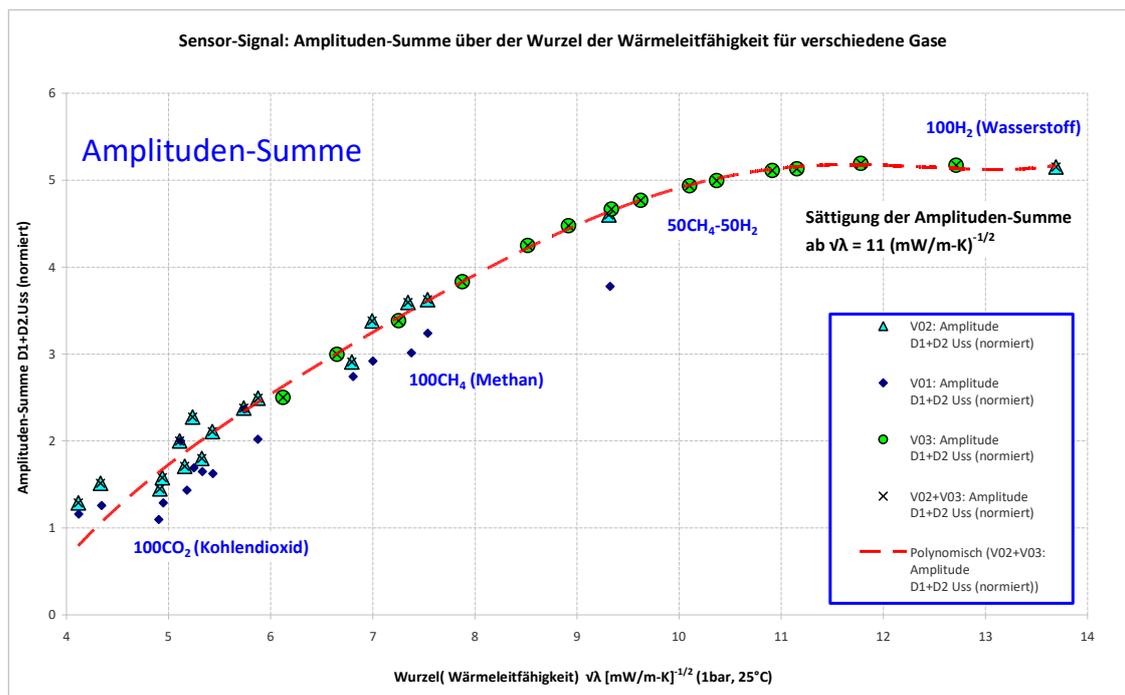


Abbildung 4-77: Zusammenhang zwischen der Amplituden-Summe und der Wurzel der Wärmeleitfähigkeit

Die Summe der Amplitude scheint ab $\sqrt{\lambda} = 11 \text{ (mW/m-K)}^{-1/2}$ in Sättigung zu laufen.

Sättigungseffekte der Phasensumme, des Phasen-Quotienten, aber auch der ermittelten Signal-Amplituden lassen darauf schließen, dass das System bei hoher Wasserstoff-Konzentration entweder an seine Messgrenze der Phasendetektion gestoßen ist oder aber aufgrund des Heizer-Betriebs mit einer (konstanten) Spannungsamplitude unter den extremen Gaseigenschaften des H₂ eine abweichende Leistung ins Mess-System eingespeist wird. Hier muss nachgebessert werden, wie unten in der Zusammenfassung aufgezeigt.

Das Arbeitspaket AP 2.6: System-Optimierung entsprechend der Zuarbeit von GWI und ZBT wurde im Wesentlichen abgeschlossen. Folgende Arbeiten sind erledigt:

- notwendige Anpassungen des Sensor-Package und der Elektronik-Hardware
- Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Autokorrelation, Filter und Mittelung

Die Übertragung der bei den Messungen am GWI und ZBT gefundenen Zusammenhänge in Messalgorithmen, Implementierung dieser ins embedded System und in die LabView Treiber Software des Auswerteprogramms ist zum großen Teil erfolgt. Für die Auswertung wurden die Messergebnisse aus den Versuchsreihen von GWI und ZBT gegenüber den physikalischen Gas-Eigenschaften der verwendeten Gasgemische aus der REFPROP-Datenbank korreliert. Der thermische Sensor kann gut auf Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit kalibriert werden. Die zur Ermittlung des Brennwertes ebenso dringliche Messung der Gasdichte und der Wärmekapazität kann mit dem thermischen Verfahren nicht separiert werden: Es ist allerdings das Produkt aus Dichte und Wärmekapazität sehr gut in Korrelation zu den Messwerten zu setzen und könnte ebenfalls vom thermischen Sensor-System ausgegeben werden.

4.7 Zusammenfassung der Arbeiten von Hahn-Schickard

Hypothese und theoretisches Modell zur Analogie der thermischen Wellenausbreitung im Gas-Raum auf Basis einer gedämpften mechanischen Schwingung kann durch die Vielzahl der Messungen bestätigt werden: *Formel (17)* konnte bestätigt werden. Mit dem Konzept der PSoC5-Elektronik ist es gelungen, den thermischen Gassensor über einen weiten Messbereich zwischen den extremen Gasen Wasserstoff und Kohlendioxid betreiben zu können. Eine Nachjustierung der Heizleistung wie beim System des Vorgängerprojektes ist nicht mehr notwendig.

Die Messwerte für 90/10 Vol.-% CH₄/H₂, 70/30 Vol.-% CH₄/H₂ und 50/50 Vol.-% CH₄/H₂ der 2. GWI-Messreihe liegen nicht auf der erwarteten Regressionslinie für die Bestimmung der Wärmekapazität. Wasserstoff als „extremes Gas“ beeinflusst in der aktuellen Beschaltung die vom Heizer abgegebene Leistung. Zur exakten Messung der Wärmekapazität sollte entweder die vom Heizer abgegebene Energie oder die Heizer-Temperatur konstant gehalten werden: Das ist derzeit nicht auf der Demonstrator-Elektronik realisiert.

Der geforderte Phasen-Messbereich des thermischen Gassensors überstreicht 2 Quadranten von reinem Wasserstoff bis zu reinem Kohlendioxid. Bei sprunghafter Änderung des Gasgemisches muss die Elektronik den resultierenden Phasensprung am Sensor sicher detektieren können. Wünschenswert für eine hohe Signalsicherheit wäre die Vollabtastung der Detektorsignale mithilfe 24 bit Sigma-Delta AD-Wandler. Dadurch könnte ebenso die dynamische Verstärkungsanpassung entfallen, die für den gegenwärtigen 12 bit AD-Wandler benötigt wird, um noch ein genügend hohes Signal-Rausch-Verhältnis abzubilden. Die im PSoC5 enthaltenen Schaltungsblöcke sind weder in Geschwindigkeit noch AD-Auflösung ausreichend, so dass in Zukunft doch auf einen externen AD-Wandler-Baustein gesetzt werden sollte. Die Phasenlage könnte dann über die Methode der IQ-Modulation bestimmt werden, was die Elektronik-Beschaltung des thermischen Sensors familiärer zum Elektronik-Konzept für mechanische Schwinger machen würde.

Die Gas-Dichte lässt sich mit dem thermischen Sensor nur für ausgesuchte zueinander passende Gasgemische korrelieren. Leider waren die Messergebnisse mit dem 4-Finger Sensor der AMG-te gegenüber den Referenz-Gasgemischen nicht empfindlich genug, sonst könnte wie im Projekt geplant mit einem zweiten physikalischen Messprinzip – der Bestimmung der Gas-Viskosität in Beziehung zur Resonanzgüte der Schwinger – die Gas-Dichte ermittelt werden.

5 Darstellung der Arbeiten am GWI

5.1 Gasbeschaffenheiten von Erdgasen in Deutschland

Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, wird 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 von SNG (Synthetic Natural Gas) und
- LNG (Liquefied Natural Gas) – Importe

zu einer Verteilung von Brenngasen mit unterschiedlichen Beschaffenheiten führen. Neben dem in Kapitel 2 bereits vorgestellten DVGW-Regelwerk G 260 zur „Gasbeschaffenheit“ in Deutschland existiert das DVGW Arbeitsblatt G 262 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“ [14]. Darin wird für H-Gas-Netze ein CO₂-Gehalt von bis zu 5 % und für L-Gas-Netze von bis zu 10 % ermöglicht. Bisher lässt das DVGW Arbeitsblatt G 262 10 Vol.-% Wasserstoff im Gasnetz zu. Es finden aktuell zahlreiche Forschungen zur Anwendbarkeit von 20 bis 30 Vol.-% Wasserstoff bei Gasanwendungen in Haushalt, Gewerbe und Industrie statt, beispielsweise [7], [15], [16], [17]. Dagegen legt die DIN EN 16723-2, „Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge“ für den Einsatz als Kraftstoff einen Wasserstoffgehalt von maximal 2 % fest [18].

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 scheitert 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.

5.2 Literaturrecherche zu Gasbeschaffenheitsmessgeräten

Je nach Einsatz des Erdgases, sei es beispielsweise bei der Netzüberwachung oder zur Regelung einer Thermoprozessanlage, ist die Kenntnis von Gaseigenschaften erforderlich, um diese als Kenngröße zu verwenden. Gasbeschaffenheiten können mit Analysatoren mit unterschiedlichen Messkonzepten erfasst werden.

5.2.1 Kalorimetrische Messgeräte

Bei diesen Geräten kann grundsätzlich zwischen zwei Funktionsprinzipien unterschieden werden. Das erste Prinzip beruht auf der Verbrennung einer Gasprobe unter definierten Bedingungen, wobei die bei der Verbrennung freigesetzte Wärmeenergie proportional zum Wobbe-Index des verbrannten Gases ist. Mit Hilfe weiterer Sensoren lässt sich die Dichte ermitteln, so dass der Heizwert und weitere Parameter berechnet werden können. Dieses Messprinzip ist bereits seit einigen Jahrzehnten etabliert und gilt im Allgemeinen als robust. Durch die vollständige Verbrennung der Gasprobe ist dieses Verfahren unempfindlich gegenüber Gasbegleitstoffen und häufigen Gasänderungen.

Geräte des zweiten Messprinzips verfügen über eine thermostatisierte Messzelle, in der die Brenngasprobe unter Zufuhr einer konstanten Menge aufbereiteter Verbrennungsluft katalytisch verbrannt wird. Der sich dabei einstellende Restsauerstoffgehalt wird mittels einer weiteren Messzelle bestimmt. Dieser Parameter dient zur Bestimmung charakteristischer Größen wie Brennwert oder Wobbe-Index.

Daneben verfügen derartige Geräte, genau wie Geräte, die nach dem ersten Messprinzip funktionieren, in der Regel über Sensoren zur Messung der Brenngasdichte und der Konzentration einzelner Gaskomponenten, vor allem CO₂. Hierdurch stehen zusätzliche Informationen zur Verfügung und es können geräteseitig weitere Parameter berechnet werden.

Aufgrund der thermischen Umsetzung der Gasprobe und der kontinuierlichen Analyse des Messgases sind kalorimetrische Gasbeschaffenheitsmessgeräte universell einsetzbar und sprechen schnell auf Änderungen der Gasbeschaffenheit an. In Abbildung 5-1 sind kalorimetrische Gasbeschaffenheitsmessgeräte der Firma Hobr  dargelegt.



Abbildung 5-1: Verbrennungsger te zur Bestimmung des Wobbe-Index der Firma Hobr  INSTRUMENTS Process Analysers & Safety Systems, [19]

Verbrennungsmessger t der Fa. Reineke Mess- und Regeltechnik, Bochum, [20]

Die Fa. Reineke Mess- und Regeltechnik bietet bereits langjährig Verbrennungsmessger te zur kontinuierlichen Schnellmessung von brennbaren Gasen und deren brenntechnischen Eigenschaften an. Sie können eingesetzt werden zur Messung von Erdgas, Hochofengas, Biogas, wasserstoffhaltige Gasgemische und andere Gasarten. Diese Geräte werden zur Steuerung und Optimierung von Verbrennungsprozessen, beispielsweise in Raffinerien, in der Glas- und Porzellanherstellung, in Zement- oder Kalkwerken ect. angewendet.

Das Gasmesssystem RBM 3000 liefert Messdaten zum Heizwert, Wobbe-Index, Mindestluftbedarf und zur Dichte. Im Dauereinsatz liefert das Verbrennungsgerät alle 1,5 Sekunden aktuelle Messdaten, die T_{90} -Zeit beträgt 10 Sekunden. Mit Hilfe des nichtkalorischen Messverfahrens werden die physikalischen Eigenschaften mittlere Dichte, mittlere molare Masse und Restsauerstoffgehalt im Abgas des Betriebsgases kontinuierlich erfasst.

Mit einer Zirkonium Breitbandlambdasonde wird der Rest-Sauerstoffgehalt im Abgas gemessen und damit der Mindestluftbedarf (L_{\min}) über eine Sauerstoffbilanz an der Brennkammer berechnet. Die Gasdichte (ρ) wird bestimmt aus der Gastemperatur und der Schallgeschwindigkeit des Gases. Diese wird ermittelt aus der erzeugten Frequenz des Gases, die beim Durchströmen einer Labialpfeife entsteht. Aus L_{\min} und ρ werden nach der Plausibilitätsprüfung der untere Heizwert (H_i), der untere Wobbe-Index (W_i) und die relative Dichte ermittelt. Die Angabe vom oberen Brennwert (H_s) und oberem Wobbe-Index (W_s) wird über einen festen Faktor im Bezug zum Heizwert (H_i) und Wobbe-Index (W_i) berechnet. Die Ansicht eines RBM Gasmessgerätes zeigt der linke Teil der Abbildung 5-2, rechts ist der schematische Aufbau abgebildet.

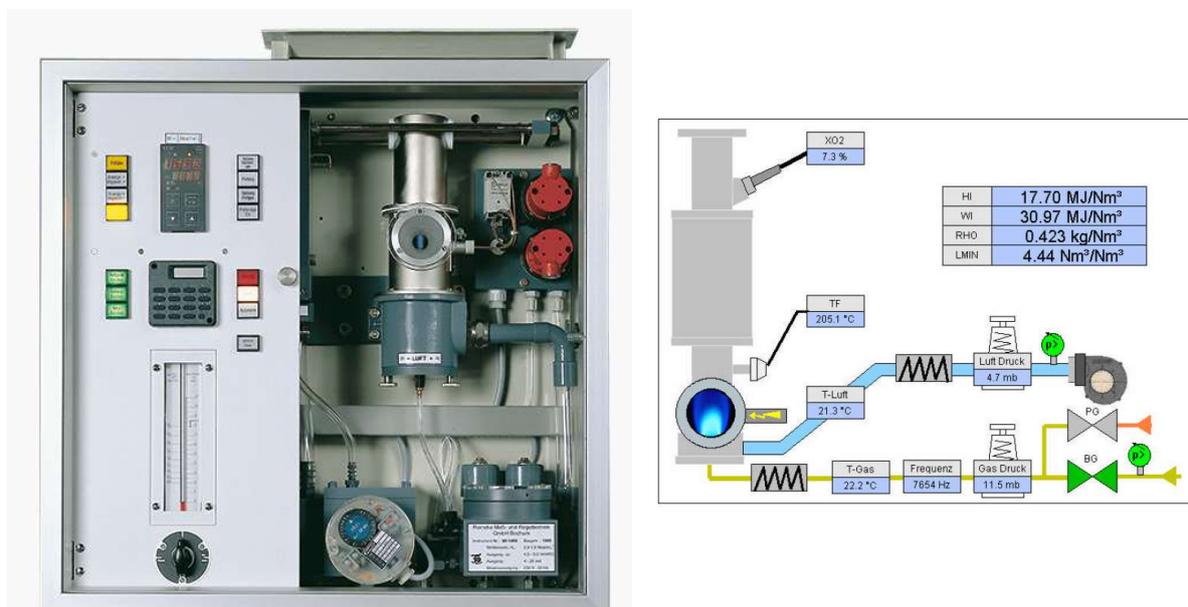


Abbildung 5-2: Verbrennungsmessgerät der Firma Reineke, links: Ansicht, rechts: schematischer Aufbau, [20]

5.2.2 Korrelative Gasbeschaffenheitsmessgeräte

Korrelative Messgeräte verfügen üblicherweise über Sensoren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Wärmekapazität, der Dichte und/oder der Schallgeschwindigkeit einer Gasprobe. Anhand der gemessenen Größen wird ausgehend von einer Korrelationsfunktion auf die kalorischen Eigenschaften des untersuchten Gases geschlossen. Teilweise wird auch eine vereinfachte Ersatzgasbeschaffenheit berechnet, die aus einer begrenzten Anzahl von Einzelgasen besteht und im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften aufweist wie die analysierte Gasprobe. Einige Geräte besitzen darüber hinaus auch Messzellen zur Bestimmung der tatsächlichen Konzentration von Einzelkomponenten, insbesondere CO₂.

Korrelative Gasbeschaffenheitsmessgeräte sind für eine große Bandbreite von Brenngasgemischen geeignet und liefern Messwerte mit einer hohen Taktrate. Bei höheren Anteilen von Sondergasen im Brenngas, wie beispielsweise Wasserstoff, messen einzelne Geräte jedoch nicht immer zuverlässig.

Korrelative Gasbeschaffenheitsmessgeräte der Firma Mems AG, Schweiz, [21]

Mit dem mikrothermischen Sensor **gasQS™ static** (siehe Abbildung 5-3, rechts) kann die Wärmeleitfähigkeit von Gasen wie beispielsweise Erdgas H, Erdgas L oder LNG bestimmt werden. Die gleichzeitige Messung von mehreren Gasarten ist jedoch nur bedingt möglich. Bei Gasgemischen mit mehr als zwei Komponenten eignet sich der Sensor durch seine hohe Sensitivität sehr gut zur Verfolgung von Veränderungen der Gasbeschaffenheit. Dieser Sensor ist einfach zu handhaben, er benötigt keine Referenzgase und keine Nachjustierung. Es ist keine Abgasleitung erforderlich. Der Sensor ist geeignet zur Messung von Biogas und hohen H₂-Anteilen.

| Spezifikationen gasQS™ static | |
|--------------------------------------|--|
| Messbereich | H-Gas, L-Gas, LNG gasförmig |
| Genauigkeit | Brennwert (H _{s,n}) < ± 2 MJ/m _n ³ spezifische Dichte < ± 0,02 typ. |
| Repetierbarkeit | Brennwert (H _{s,n}) ± 0,2 MJ/m _n ³ spezifische Dichte ± 0,002 |
| Sensitivität | Brennwert (H _{s,n}) ± 0,4 MJ/m _n ³ spezifische Dichte ± 0,004 |
| Messzeit | 1 Sekunde |
| Messintervall | 1 Sekunde |
| Reaktionszeit | T 90 innerhalb von 10 Sekunden |
| Betriebsdruck | 0,1 – 10 bar absolut |

Das **gasQS™ flonic** (siehe Abbildung 5-3, mittig) ist ein mikroelektromechanisches Gasqualitätsmessgerät, ein kompaktes und preiswertes Gerät, welches kein Trägergas benötigt. Trockene, neutrale Gase können damit analysiert werden. Es kann in Erdgasfahrzeugen, Industriebrennern oder Kraftwärmekopplungsanlagen eingesetzt werden. Mittels eines CMOS-Sensors, einer kritischen Düse und zwei Schaltventilen wird die Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und die relative Dichte von Erdgas gemessen. Der Brennwert und der Wobbe-Index oder auch die Methanzahl werden aus den Messgrößen korreliert. Der Sensor ist geeignet zur Messung von brennbaren Gasen und hohen H₂-Anteilen.

| Spezifikationen gasQS™ flonic | |
|-------------------------------|---|
| Messbereich | Dichte d_n = 0,711 – 0,970 kg/m ³ Heizwert H_i = 27,0 – 43,0 MJ/m ³ Brennwert H_s = 30,2 – 47,2 MJ/m ³ Wobbe-Index W_s = 39,5 – 56,5 MJ/m ³ Methanzahl AVL = 60 – 100 |
| Genauigkeit | Dichte d_n ± 0,007 kg/m ³ Heizwert H_i ± 1,0 MJ/m ³ Brennwert H_s ± 1,0 MJ/m ³ Wobbe-Index W_s ± 1,0 MJ/m ³ Methanzahl AVL ± 3 absolut |
| Messzeit | ≤ 30 Sekunden |
| Messintervall | durchgehend, programmierbar in Sekunden |
| Reaktionszeit | T 90 innerhalb von 3 Messintervallen |
| Gasverbrauch | ca. 0,1 l _n pro Messintervall |
| Eingangsdruckbereich | 3,5 – 5 bar relativ |

Abbildung 5-3 rechts zeigt die Innenansicht eines Messsystems, in dem das gasQS™ flonic, die Anschlüsse für Testgase, Bypassfunktion, Druckerhöhung etc. integriert sind.



Abbildung 5-3: Mikroelektromechanische Gasqualitätsmessgeräte der Firma mens AG: links: gasQS static, Mitte: gasQS flonic, rechts: Beispiel eines Messsystems, [21]

Gasbeschaffenheitsanalysator der Firma Bright Sensors, Schweiz, [22]

Die Firma Bright Sensors aus der Schweiz bietet Gasbeschaffenheitsanalysatoren zur Analyse von Biomethan, Wasserstoffgemischen und brennbaren Gasen an. Es sind stationäre sowie auch mobile Analysatoren verfügbar. Stationär eingebaut kann der Analysator Blue Eye Ex-D [22] auch zur Gasnetzüberwachung oder andere stationäre Anwendungen eingesetzt werden.

Aus den Messgrößen Wärmeleitfähigkeit, dynamische Viskosität und mit einem CO₂-Sensor gemessenen CO₂-Anteil im Brenngas können mit dem Analysator Blue Eye Ex-D (Abbildung 5-4, links) die Gaskennwerte

- Dichte (korrelativ aus der Wärmeleitfähigkeit), relative Dichte
- Brennwert, Heizwert
- Oberer Wobbe-Index (korrelativ aus der dynamischen Viskosität)
- Mindestluftbedarf (stöchiometrisch)
- Methanzahl

sowie optional auch der Wasserstoff- und CO₂-Anteil im Brenngas bestimmt werden.

Das Gas fließt mit einer Durchflussrate von 50 ml/min durch den Analysator, der keine bewegbaren Teile besitzt. Die Messergebnisse werden schnell, d. h. nach 1 Sekunde die Wärmeleitfähigkeit und der CO₂-Gehalt sowie nach 7 Sekunden die dynamische Viskosität angezeigt.



Abbildung 5-4: links: Gasanalysator Blue Eye Ex-D, rechts: Platine, [22]

5.2.3 Prozessgaschromatographen

Gaschromatographen funktionieren nach dem Prinzip der Auftrennung eines Gasgemischs in seine einzelnen Komponenten. Hierzu wird eine aufbereitete Gasprobe mittels eines Trägergases durch eine oder mehrere sog. Trennsäulen in Form von mehreren Metern langen Kapillaren geleitet. Die Trennsäulen sind thermostatisiert und an ihrer Innenseite mit einer Beschichtung versehen, die den Durchtritt der verschiedenen Moleküle selektiv verzögert. Somit ergibt sich für jede Einzelkomponente eine spezifische Durchlaufzeit durch die Trennsäulen. Am Ausgang der Säulen sind ein oder mehrere Detektoren vorgesehen, mittels denen die Intensität der durch die austretenden Komponenten erzeugten Signale gemessen wird. Anhand der Austrittszeit und der Signalintensität kann die Konzentrationen der Gaskomponenten ermittelt werden.

Prozessgaschromatographen sind für die Messung von Erdgasen optimiert und ermöglichen in Abhängigkeit der individuellen Geräteausstattung die Messung aller wesentlichen Gaskomponenten. Ausgehend von der Gasanalyse können geräteseitig diverse Parameter berechnet werden. Hierzu zählen neben den typischen kalorischen Größen und der Dichte beispielsweise auch der Luftbedarf der Verbrennung und die Methanzahl. Prinzip bedingt werden die Messdaten als Einzelanalysen mit einem zeitlichen Abstand von wenigen Minuten geliefert.

Verbrennungsgeräte wie das in Abbildung 5-1 dargestellte Hobr  Wobbe-Index Messgerät oder ein Gas-Chromatograph haben einen großen Platzbedarf (> 1m³), sind teuer (25.000 - 50.000€), und aufgrund der Retentionszeiten in der Trennsäule langsam (3 – 10 min).

Abbildung 5-5 zeigt einen Gas-Chromatographen der Firma Varian.



Abbildung 5-5: Gas-Chromatograph der Firma Varian, Typ GC CP 3800, [23]

Mikro-Gaschromatograph

Die Fa. I-GraphX stellt Mikro-Gaschromatographen her zur quantitativen und qualitativen Analyse von Gasen und gelösten Gasen in Flüssigkeiten. Dieser GC ist das weltweit einzige, voll funktionale Gaschromatographie-Modul welches durchgehend aus Mikrosystemtechnik (MEMS) gefertigten Analysen Chips aufgebaut werden kann. Auf einer Baugruppe sind alle fluidischen und elektronischen Komponenten des GC integriert. Die kostengünstige Tischversion I-GraphX S stellt die Laborversion innerhalb der I-GraphX-Serie. Dank seiner kompakten Größe sowie des geringen Gewichts (5 kg) ist der I-GraphX S (siehe Abbildung 5-6) flexibel in der Anwendung und arbeitet als voll funktionsfähiger Gaschromatograph. Die mitgelieferte Software ermöglicht die grafische und technische Darstellung der Analyse auf einem Computer. Als Trägergas kann Helium, Argon oder Stickstoff verwendet werden. Das Gerät weist kurze Analysezeiten, geringen Energie- und Medienverbrauch, geringe Unterhaltskosten und eine einfache Bedienung auf.



Abbildung 5-6: Mobiler GC I-GraphX S, [24]

5.2.4 Bewertung verschiedener Messkonzepte zur Gasbeschaffenheitsmessung

In einem vom BMWi geförderten Projekt zu dem Thema „Gasbeschaffenheitsschwankungen - Erarbeitung von Kompensationsstrategien für die Glasindustrie zur Optimierung der Energieeffizienz“ [7], an dem das Gas- und Wärme-Institut beteiligt war, wurden unter anderem Messgeräte der drei beschriebenen Messkonzepte während Labor- und Feldtestuntersuchungen eingesetzt und bewertet.

Die Bewertung erfolgte nach folgenden messtechnischen und wirtschaftlichen Kriterien:

- Messung kalorischer Parameter
 - Art und Anzahl der Parameter, Messgenauigkeit
- Dichtemessung
 - Messgenauigkeit
- Gaszusammensetzung
 - Umfang der Gasanalyse, Messgenauigkeit, Querempfindlichkeiten
- Wasserstoffhaltige Gase
 - Kann H₂ gemessen werden? Querempfindlichkeiten, Konzentrationen
- Geschwindigkeit
 - Kontinuierliche/diskontinuierliche Messung, Ansprechzeit
- Installationsaufwand
 - Platzbedarf, Medienversorgung, Aufstellbedingungen, Komplexität
- Handhabung
 - Anforderung an Bediener, Aufwand, Verständlichkeit
- Investitionskosten
 - Gerätekosten, Kosten der Installation
- Betriebskosten
 - Kalibriergase, Zusatzmedien, Trägergase, Wartungsaufwand

Einige Besonderheiten bzw. Unterschiede, die während der Untersuchungen bzw. während des Betriebs aufgefallen sind, sind nachfolgend aufgeführt:

Gaschromatograph:

- Hohe Messgenauigkeit
- Echte und umfassende Gasanalyse, zahlreiche Ergebnisparameter
- Diskontinuierliche Messung, Intervalle von mehreren Minuten
- Nicht alle Geräte sind für H₂-haltige Erdgase geeignet
- Komplexe Installation, mindestens 1 Trägergas + 1 Kalibriergas
- Teilweise komplizierte Handhabung (Gerätesoftware, Bedienung)
- Geeichter Betrieb verursacht hohe Zusatzkosten
- Probennahme erfordert besondere Aufmerksamkeit (geringer Durchfluss, diskontinuierliche Messung)
- Begrenzte Lebensdauer der Trennsäulen

Kalorimeter / kalorimeterartige Messgeräte:

- Gute Messgenauigkeit

- Kalorische Parameter, Dichte, keine umfassende Gasanalyse, evtl. zusätzliche Parameter
- Kontinuierliche schnelle Messung
- Unempfindlich gegenüber H₂ und Sondergasen im Erdgas
- Meist einfache Handhabung
- Mindestens ein Kalibriergas erforderlich
- Teilweise muss Abgas abgeleitet werden (Gerät mit Kaminrohr)
- Temperatur- und Druckschwankungen am Aufstellort können problematisch sein, deshalb evtl. Klimaschrank erforderlich (Zusatzkosten, Betriebskosten, Platzbedarf)
- Teilweise raumluftabhängig

Besonderheiten von korrelativen Messgeräten

- Einfache Installation
- geringer Platzbedarf
- kalorische Parameter, Dichte, keine echte Gasanalyse, evtl. zusätzliche Parameter
- kontinuierliche schnelle Messung
- teilweise wird kein Kalibriergas benötigt
- meist empfindlich gegenüber H₂ im Erdgas, Konzentrationen ab 2 - 5 Vol.-% verursachen vereinzelt signifikante Messwertabweichungen
- Handhabung kann sehr einfach, aber auch kompliziert sein
- kein Abgas, keine Zusatzmedien erforderlich
- Nachfolgend sind die drei untersuchten Messkonzepte qualitativ bewertet.

Tabelle 5-1: Qualitative Bewertung der untersuchten Messgeräte und -konzepte (Quelle: GWI)

| | Prozessgas-chromatograph | Kalorimeterartige Messgeräte | Korrelative Messgeräte |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|
| Messung kalorischer Parameter | ++ | ++ | + |
| Dichtemessung | ++ | + | - |
| Gaszusammensetzung | ++ | - | 0 |
| wasserstoffhaltige Gase | + | 0 | - |
| Geschwindigkeit | -- | ++ | ++ |
| Installationsaufwand | - | 0 | ++ |
| Handhabung | 0 | + | ++ |
| Investitionskosten | -- | 0 | + |
| Betriebskosten | - | - | + |

Erklärung:

| | | | | | |
|----|---|---------------|----|---|---------------|
| ++ | = | stark positiv | - | = | negativ |
| + | = | positiv | -- | = | stark negativ |
| 0 | = | neutral | | | |

5.3 Test-Gase der experimentellen Sensoruntersuchungen am GWI

Für die Untersuchungen des Sensors wurden aus einer Vielzahl von möglichen Gaszusammensetzungen Gasmischungen ausgewählt, die die Beeinflussungen durch das mögliche Gasspektrum abbilden können, siehe Tabelle 5-2. Für die experimentellen Untersuchungen wurden ein H-Gas, 2 LNG-Gase, ein aufbereitetes und ein konditioniertes Biogas sowie als Referenzgas reines Methan ausgewählt. Die Gase wurden als Flaschenabfüllung inklusive einer C6- oder C10-Analytik der Gaszusammensetzung eingesetzt. Für eine mögliche Ungenauigkeit in den Angaben der Flaschengas-Zertifikate ist bei der Korrelation der Gaskennwerte einiger Gasbeschaffungsgeräte eine zusätzliche Schwankungsbreite aufgetragen. In den Zertifikaten sind die relativen Unsicherheiten der einzelnen Spezieskonzentrationen prozentual angegeben. Die Balken geben die Auswirkungen dieser Unsicherheiten auf die ermittelten Kenngrößen an, die je nach Gas bis zu $\pm 2\%$ relativ (Messunsicherheit) betragen können. Das 100-%-ige Methan mit einem Reinheitsgrad von 3.5 wird als Referenzgas eingesetzt.

Tabelle 5-2: Zusammensetzungen und brenntechnische Daten der Test-Gase

| Komponente | Analyse Phys. Einheit | Methan | Erdgas H Nordsee | Libyen | LNG 2 | Biogas aufbereitet | Biogas konditioniert | Erdgas H SWE* | LNG am GWI* |
|--|--------------------------|------------|---------------------|------------|------------|-----------------------|-------------------------|------------------|----------------|
| | | Zertifikat | Zertifikat | Zertifikat | Zertifikat | Zertifikat | Zertifikat | GW-GC | GW-GC |
| Helium | Mol.-% | | 0,0078 | | | | | | |
| Kohlenstoffdioxid | Mol.-% | | 1,82 | 1,4 | | 4,02 | 3,79 | 1,94 | |
| Stickstoff | Mol.-% | | 0,7412 | 3,4 | 0,6 | | | 0,939 | 0,1971 |
| Methan | Mol.-% | 100 | 89,8194 | 85,5 | 81,6 | 95,98 | 89,978 | 88,585 | 93,9841 |
| Ethan | Mol.-% | | 5,9727 | 6,7 | 13,4 | | | 6,89 | 5,7356 |
| Propan | Mol.-% | | 1,1987 | 2 | 3,7 | | 5,99 | 1,26 | 0,0674 |
| n-Butan | Mol.-% | | 0,1784 | 1 | 0,7 | | 0,242 | 0,166 | 0,0158 |
| i-Butan | Mol.-% | | 0,1551 | | | | | 0,145 | |
| n-Pentan | Mol.-% | | 0,0294 | | | | | 0,021 | |
| i-Pentan | Mol.-% | | 0,0397 | | | | | 0,028 | |
| neo-Pentan | Mol.-% | | 0,0016 | | | | | | |
| Hexane | Mol.-% | | 0,0235 | | | | | 0,026 | |
| Heptane | Mol.-% | | 0,0096 | | | | | | |
| Oktane | Mol.-% | | 0,0011 | | | | | | |
| Nonane | Mol.-% | | 0,0001 | | | | | | |
| Benzol | Mol.-% | | 0,0011 | | | | | | |
| Toluol | Mol.-% | | 0,0005 | | | | | | |
| Xylole | Mol.-% | | 0,0001 | | | | | | |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 16,042 | 18,018 | 18,763 | 19,326 | 17,167 | 18,885 | 18,19 | 16,896 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99761 | 0,99706 | 0,99694 | 0,99638 | 0,99748 | 0,99683 | 0,99702 | 0,99732 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m³] | 0,71745 | 0,80624 | 0,83966 | 0,86538 | 0,76783 | 0,84522 | 0,81415 | 0,75586 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,55485 | 0,62352 | 0,64937 | 0,66926 | 0,59381 | 0,65367 | 0,62964 | 0,58456 |
| Brennwert (molar) | H _{sm} [kJ/mol] | 890,58 | 933,267 | 939,17 | 1038,097 | 854,779 | 941,218 | 936,17 | 928,483 |
| Brennwert (Masse) | H _s [MJ/kg] | 55,514 | 51,796 | 50,055 | 53,714 | 49,793 | 49,84 | 51,455 | 54,951 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m³] | 39,828 | 41,76 | 42,03 | 46,483 | 38,232 | 42,126 | 41,892 | 41,536 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [kWh/m³] | 11,063 | 11,6 | 11,675 | 12,912 | 10,62 | 11,702 | 11,637 | 11,538 |
| Heizwert (molar) | H _{sm} [kJ/mol] | 802,554 | 843,179 | 849,339 | 940,52 | 770,291 | 850,936 | 845,983 | 838,025 |
| Heizwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 50,027 | 46,796 | 45,268 | 48,665 | 44,871 | 45,06 | 46,498 | 49,598 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m³] | 35,892 | 37,729 | 38,009 | 42,114 | 34,453 | 38,085 | 37,856 | 37,489 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m³] | 9,97 | 10,48 | 10,558 | 11,698 | 9,57 | 10,579 | 10,516 | 10,414 |
| Wobbe-Index | W _s [MJ/m³] | 53,469 | 52,886 | 52,157 | 56,82 | 49,614 | 52,104 | 52,794 | 54,326 |
| Wobbe-Index | W _s [kWh/m³] | 14,853 | 14,691 | 14,488 | 15,783 | 13,782 | 14,473 | 14,665 | 15,091 |

Weiterhin standen am GWI das von den Stadtwerken Essen zugeleitete Erdgas H zur Verfügung sowie ein LNG aus der im Jahr 2020 am GWI installierten LNG-Tankanlage. Beide Gase wurden mit dem GWI-eigenen Gaschromatographen einmal pro Stunde analysiert. Diese beiden Gase sind in Tabelle 5-2 mit * gekennzeichnet. Aus den Zusammensetzungen wurden die brenntechnischen Daten der Test-Gase mit Hilfe der Software GasCalc [25] nach ISO 6976 (2016) [26] berechnet, die im unteren Teil in Tabelle 5-2 aufgelistet sind.

Die graphische Darstellung (Abbildung 5-7) des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes verdeutlicht die unterschiedlichen Brennwerte der untersuchten Gase. Die Graphik zeigt die Lage der Testgase in Relation zu den in Europa verteilten Gasen. Der fett umrandete Bereich markiert den H-Gas-Bereich gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt G 260 (März 2013) über die Gasbeschaffenheit von Brenngasen [1].

In Abbildung 5-8 sind die Brennwerte in Abhängigkeit der Wobbe-Indizes von Methan/Wasserstoffgemischen von 5 bis 30 Vol.-% H₂-Zumischungen in 5-% Schritten abgebildet sowie die Gemische 60/40 Vol.-% und 50/50 Vol.-% CH₄/H₂. Die mit dem Programm GasCalc berechneten Kennwerte dieser Methan/Wasserstoffgemische sind in Tabelle 5-3 zusammengestellt.

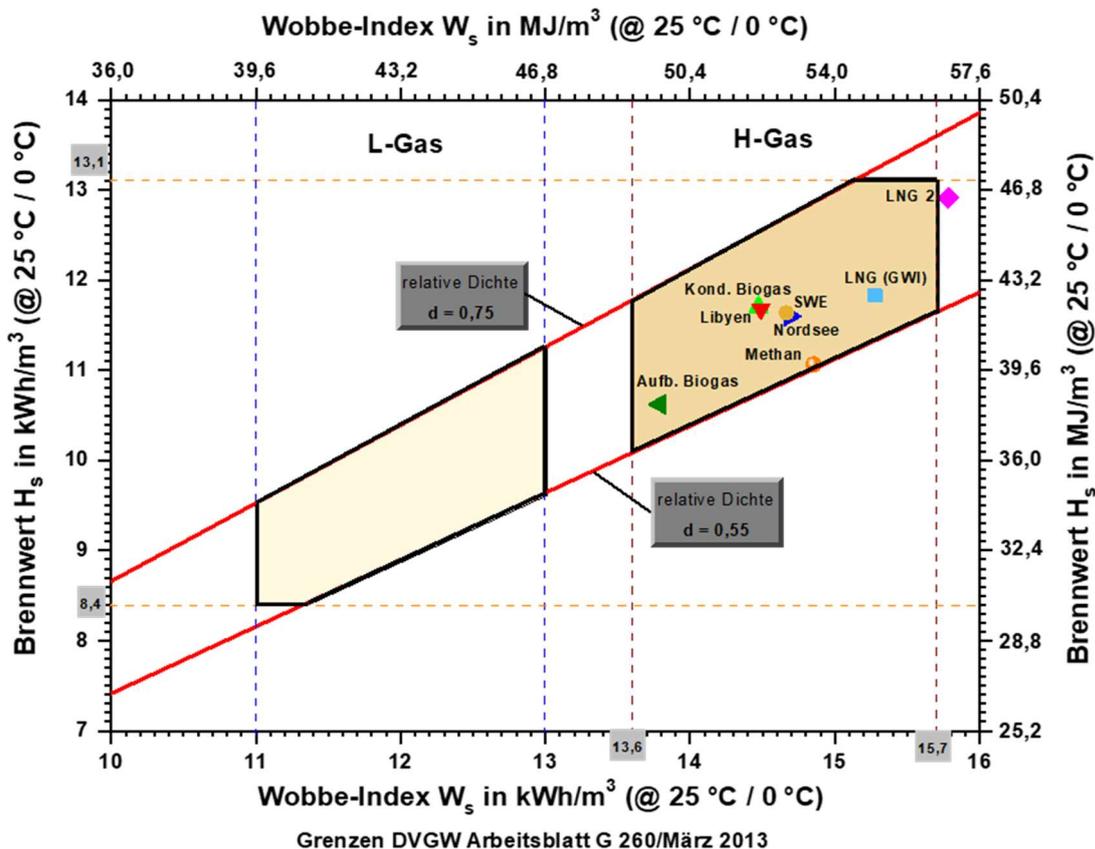


Abbildung 5-7: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Index der Test-Gase (Quelle: GWI)

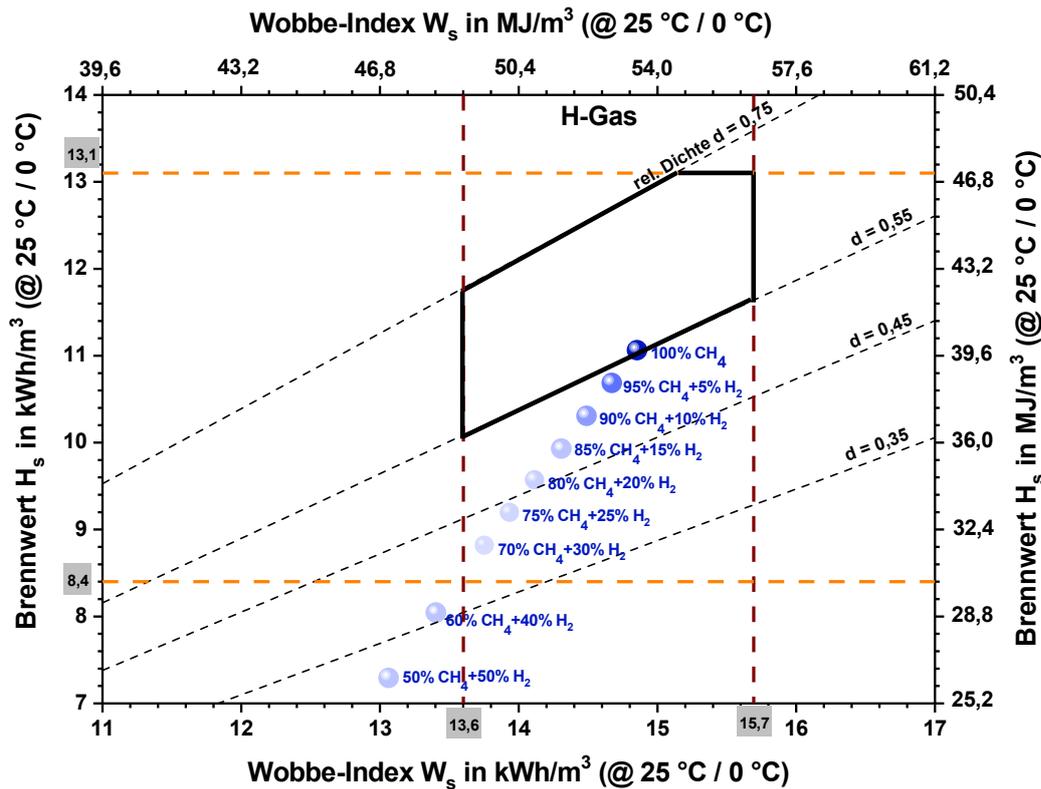


Abbildung 5-8: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für Methan-Wasserstoff-Mischungen bis 50 % H₂

Tabelle 5-3: Brenntechnische Kennwerte von Methan und Methan-Wasserstoff-Mischungen, CH₄/H₂-Anteile gemessen mit Gasmischanlage GWI, Kennwerte berechnet mit GasCalc

| | | CH ₄ +5 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +10 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +15 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +20 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +25 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +30 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +40 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +50 Vol.-% H ₂ |
|--|---------------------------------------|--|---|---|---|---|---|---|---|
| Komponente | Phys. Einheit | | | | | | | | |
| Wasserstoff | Vol.-% | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |
| Methan | Vol.-% | 95,0 | 90,0 | 85,0 | 80,0 | 75,0 | 70,0 | 60,0 | 50,0 |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 15,343 | 14,643 | 13,943 | 13,242 | 12,542 | 11,842 | 10,432 | 9,029 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99789 | 0,99815 | 0,99840 | 0,99862 | 0,99883 | 0,99902 | 0,99936 | 0,99962 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,68596 | 0,65450 | 0,62306 | 0,59163 | 0,56022 | 0,52883 | 0,46571 | 0,40299 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,53050 | 0,50617 | 0,48185 | 0,45755 | 0,43326 | 0,40898 | 0,36017 | 0,31166 |
| Brennwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 860,411 | 830,235 | 800,051 | 769,861 | 739,663 | 709,458 | 648,68 | 588,21 |
| Brennwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 56,079 | 56,699 | 57,381 | 58,136 | 58,974 | 59,913 | 62,183 | 65,145 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m ³] | 38,468 | 37,110 | 35,752 | 34,395 | 33,039 | 31,683 | 28,959 | 26,253 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [kWh/m ³] | 10,686 | 10,308 | 9,931 | 9,554 | 9,177 | 8,801 | 8,044 | 7,292 |
| Heizwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 774,581 | 746,801 | 718,614 | 690,621 | 662,621 | 634,614 | 578,26 | 522,19 |
| Heizwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 50,485 | 50,988 | 51,540 | 52,152 | 52,832 | 53,592 | 55,432 | 57,833 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m ³] | 34,632 | 33,373 | 32,115 | 30,858 | 29,601 | 28,345 | 25,820 | 23,310 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m ³] | 9,620 | 9,270 | 8,920 | 8,571 | 8,222 | 7,872 | 7,171 | 6,474 |
| Wobbe-Index | W _i [MJ/m ³] | 52,815 | 52,160 | 51,504 | 50,848 | 50,194 | 49,543 | 48,254 | 47,026 |
| Wobbe-Index | W _i [kWh/m ³] | 14,671 | 14,489 | 14,307 | 14,124 | 13,943 | 13,762 | 13,404 | 13,063 |

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.

Wichtig für die Beurteilung der Messergebnisse des Sensorprototyps sind die Stoffwerte der Test-Gase. Es wurden die Dichte (Abbildung 5-9), Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 5-10), isobare Wärmekapazität (Abbildung 5-11), Temperaturleitfähigkeit (Abbildung 5-12) und die dynamische und kinematische Viskosität (Abbildung 5-13) mit dem Programm GasCalc berechnet. Für einen Vergleich der Messwerte wurden die Stoffwerte als Funktion der Temperatur und bei Abhängigkeit auch des Druckes aufbereitet. Somit können Messabweichungen den Stoffwerten zugeordnet werden.

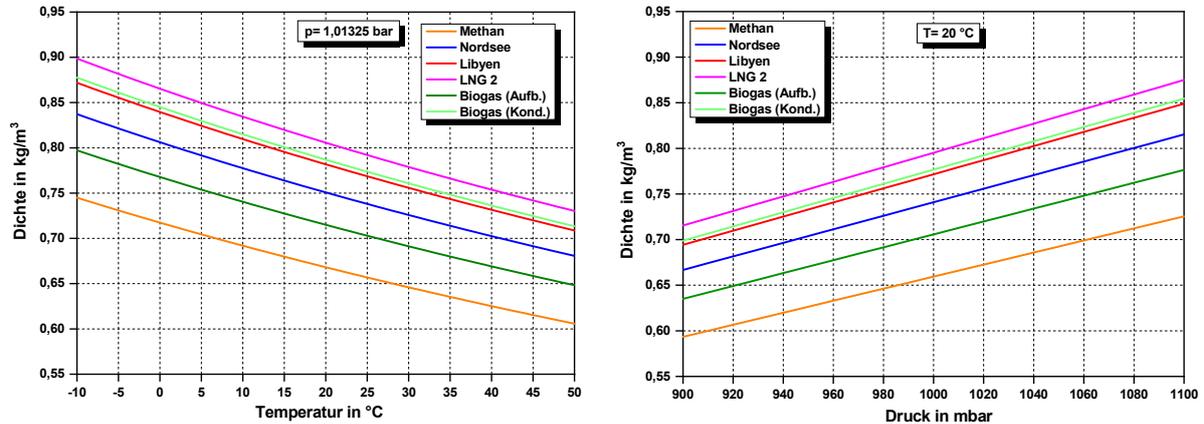


Abbildung 5-9: Dichte der Test-Gase: links in Abhängigkeit der Temperatur, rechts in Abhängigkeit des Druckes; (Quelle: GWI)

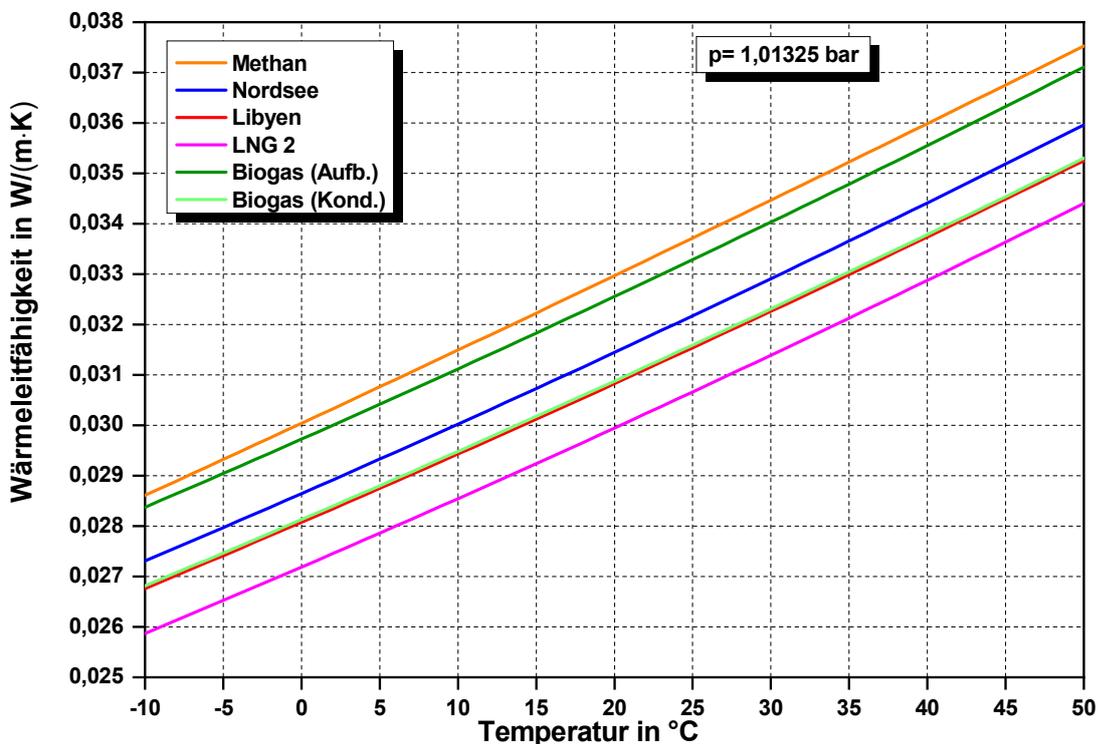


Abbildung 5-10: Wärmeleitfähigkeit der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; (Quelle: GWI)

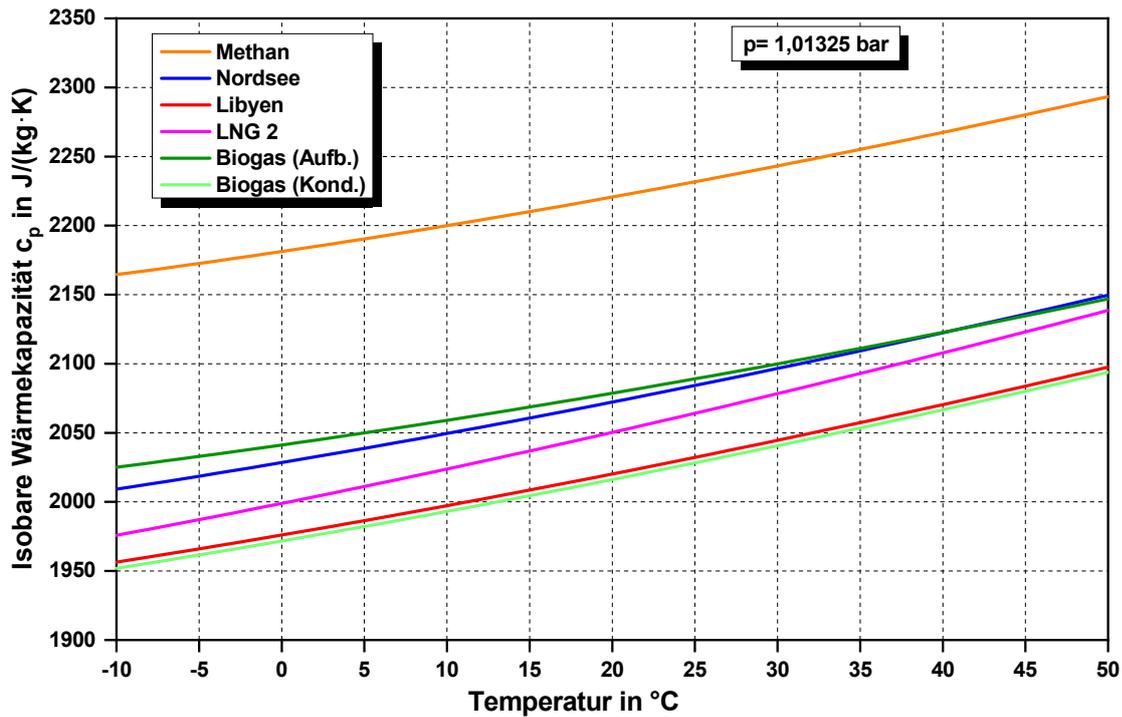


Abbildung 5-11: Isobare Wärmekapazität der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur; (Quelle: GWI)

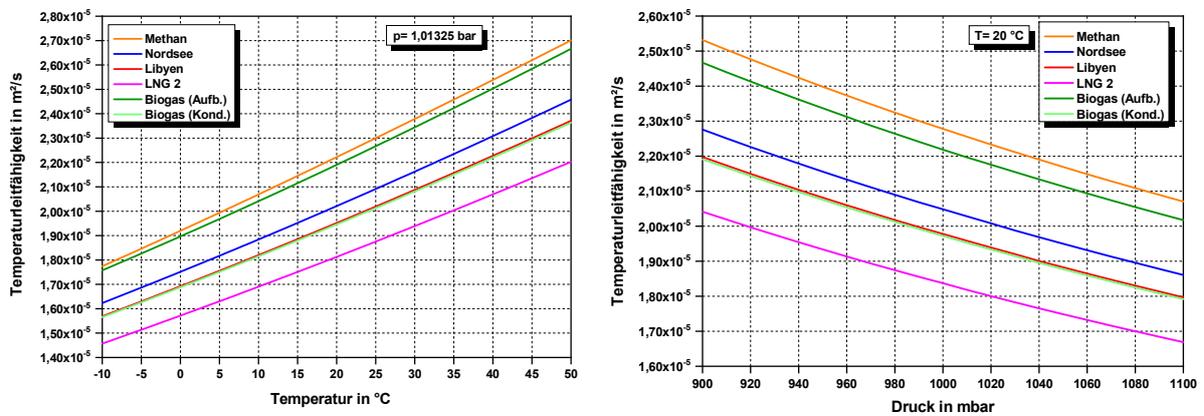


Abbildung 5-12: Temperaturleitfähigkeit der Test-Gase: links in Abhängigkeit der Temperatur, rechts in Abhängigkeit des Druckes; (Quelle: GWI)

Die Temperaturleitfähigkeit wird wie folgt berechnet:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$$

a: Temperaturleitfähigkeit in m^2/s

λ : Wärmeleitfähigkeit in $W/(m \cdot K)$

ρ : Dichte in kg/m^3

c_p : Isobare Wärmekapazität in $J/(kg \cdot K)$

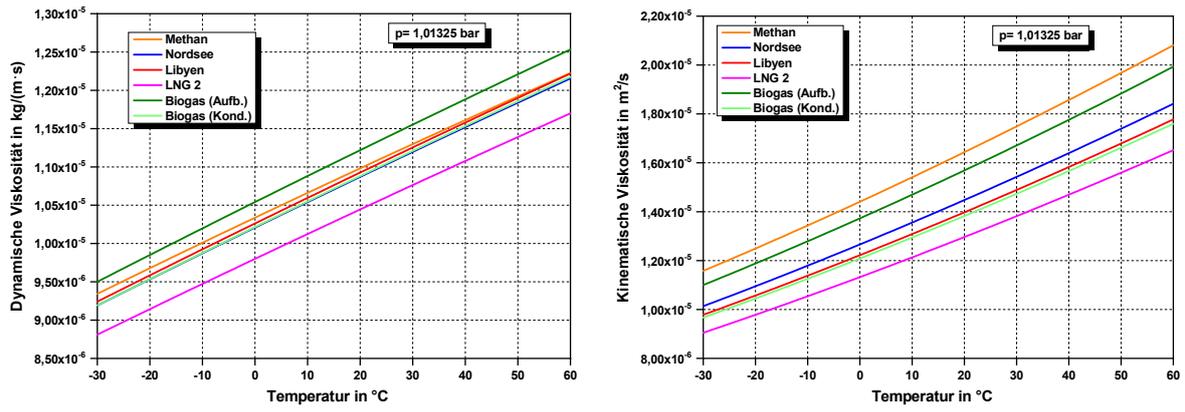


Abbildung 5-13: Dynamische Viskosität (links) und kinematische Viskosität (rechts) der Test-Gase in Abhängigkeit der Temperatur (Quelle: GWI)

5.4 Versuchsstand für die Sensoruntersuchung

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Brenngas-Sensor aus dem Vorgängerprojekt und der weiter entwickelte SmartGas-Sensor untersucht, siehe Abbildung 5-14.

Die Untersuchung des Sensor-Prototyps erfordert eine Versuchsanlage, mit der die Temperaturen des Testgases sowie der Sensorumgebung, der Gasdruck und die Gasvolumenströme einstellbar sind. Die Beaufschlagung mit den in Kapitel 5.3 vorgestellten Test-Gasen erfolgte über Flaschen mit genauen Kenntnissen der Gaszusammensetzung. Die Methan/Wasserstoffgemische wurden mit der Gasmischanlage (siehe Kapitel 5.4.1) im GWI hergestellt und die Komponentenkonzentrationen mit entsprechenden Messgeräten überwacht.

Die starke Temperatur- und Druckabhängigkeit der Sensoren machte es erforderlich, eine Klimakammer für den Sensor zu bauen. Der Sensor wurde in eine Klimakammer integriert, so dass jeweils konstante Umgebungstemperaturen von 16 bis 32 °C untersucht werden konnten. Weiterhin konnte der Sensor mit unterschiedlich einstellbaren Drücken der Test-Gase beaufschlagt werden.

Die Messdaten wurden mit einem von HS-VS entwickelten Programm mit der Software LabView erfasst. Umfangreiche Daten pro Messung wurden 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 wurde 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.

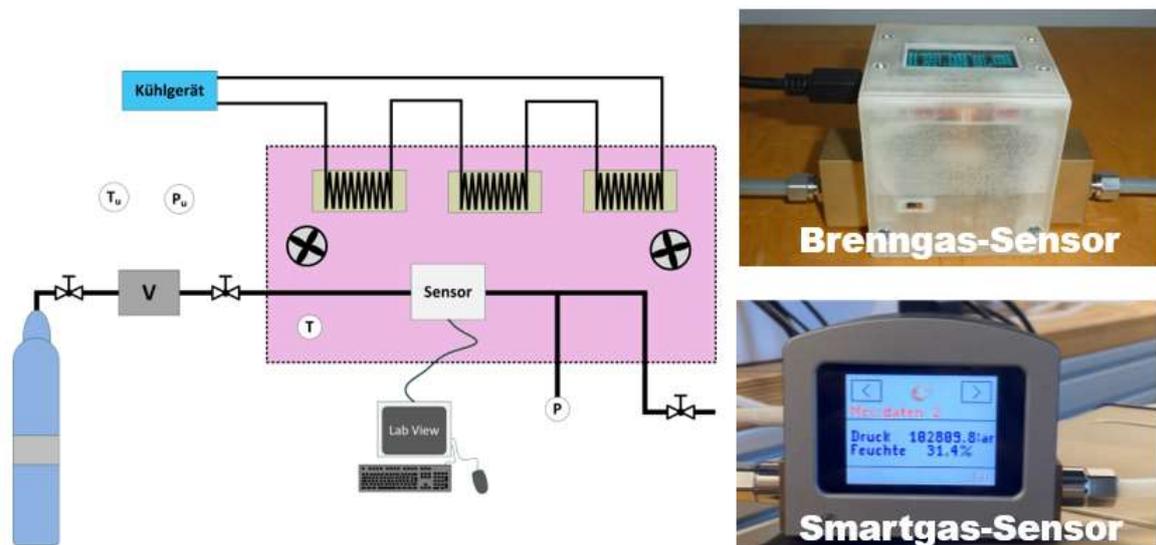


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung des Versuchsstands zur Sensoruntersuchung mit Sensor-Prototypen

5.4.1 Gasmischanlage

Das GWI verfügt über eine Gasmischanlage, mit der vier gasförmige Komponenten wie z. B. N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 sowie eine Flüssiggaskomponente zu einem Gas gemischt werden können. Dieses Gasgemisch steht mit einem Überdruck von 0 bis 250 mbar zur Verfügung. Die Komponentenkonzentrationen werden mit entsprechenden Messgeräten überwacht.

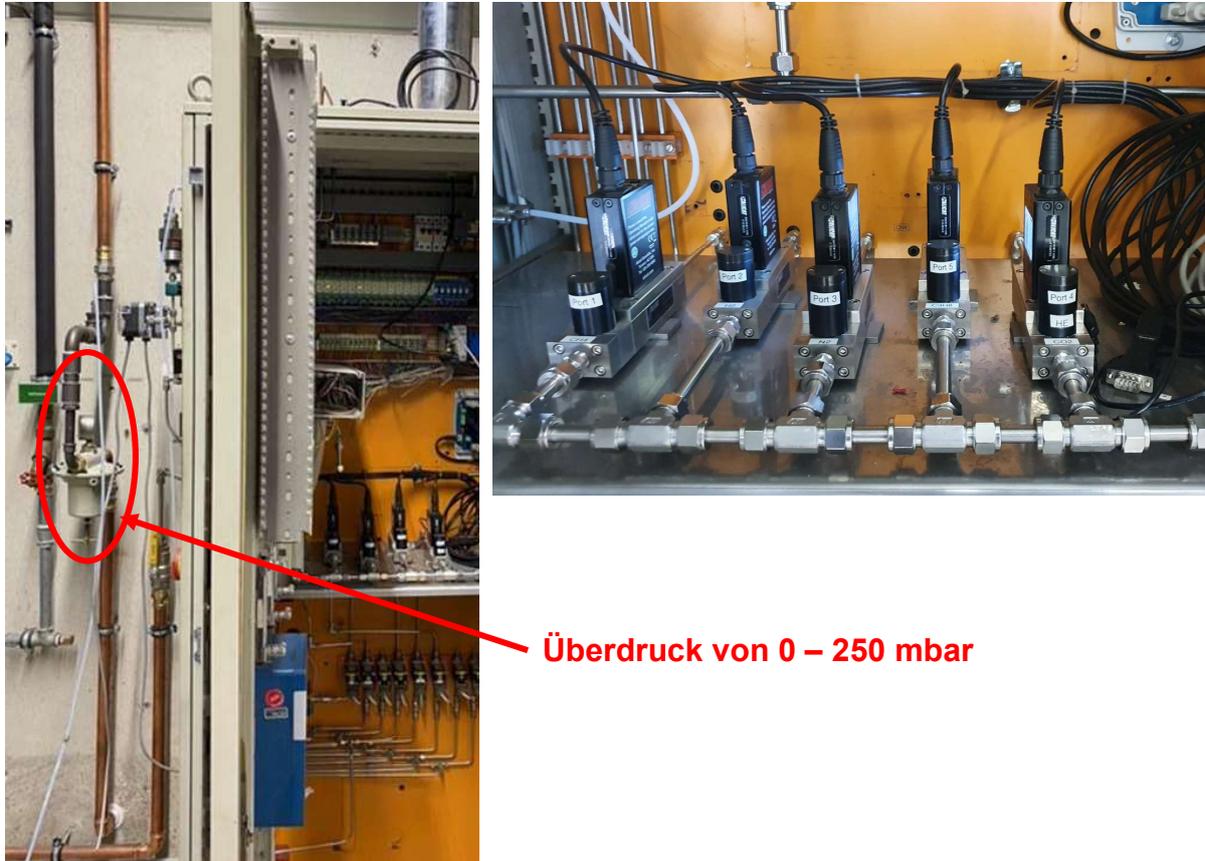


Abbildung 5-15: Gasmischanlage für 5 Komponenten, ein Flüssiggas und 4 andere Gase

5.5 Gasbeschaffenheitsmessungen mit handelsüblichen Messgeräten

Es wurden Gasbeschaffenheitsmessungen mit fünf im Markt befindlichen Messgeräten mit unterschiedlichen Messmethoden durchgeführt.

5.5.1 Messgerät A

Das Gerät A arbeitet mit dem korrelativen Messverfahren, bei dem die Gaseigenschaften Dichte, Wärmeleitfähigkeit und isobare Wärmekapazität bestimmt werden. Mit entsprechender Berechnungsvorschrift wird der Brennwert des Gases direkt ausgegeben. In Abbildung 5-16 sind die gemessenen Werte der Dichte, und des Brennwertes sowie in Abbildung 5-17 die gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeit und der isobaren Wärmekapazität der verschiedenen Test-Gase sowie die mit GasCalc berechneten Werte dargestellt. Der mit Hilfe dieser Kennwerte korrelativ ermittelte Brennwert ist oben links abgebildet. Die grün dargestellten Abweichungen zwischen Messung und Berechnung befinden sich innerhalb einer $\pm 1,5\%$ Grenze, bis auf die isobare Wärmekapazität beim Libyen-Gas und dem konditionierten Biogas liegen sämtliche Abweichungen innerhalb der $\pm 1,0\%$ Grenze.

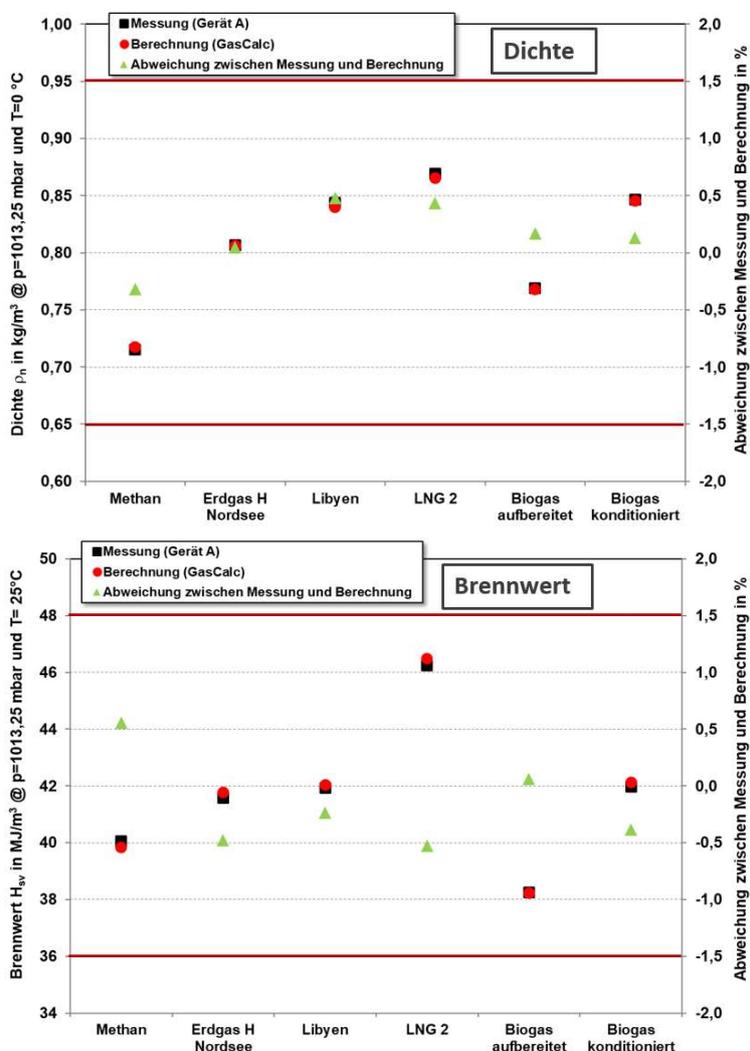


Abbildung 5-16: Gasbeschaffenheitsmessgerät A: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des Brennwertes sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

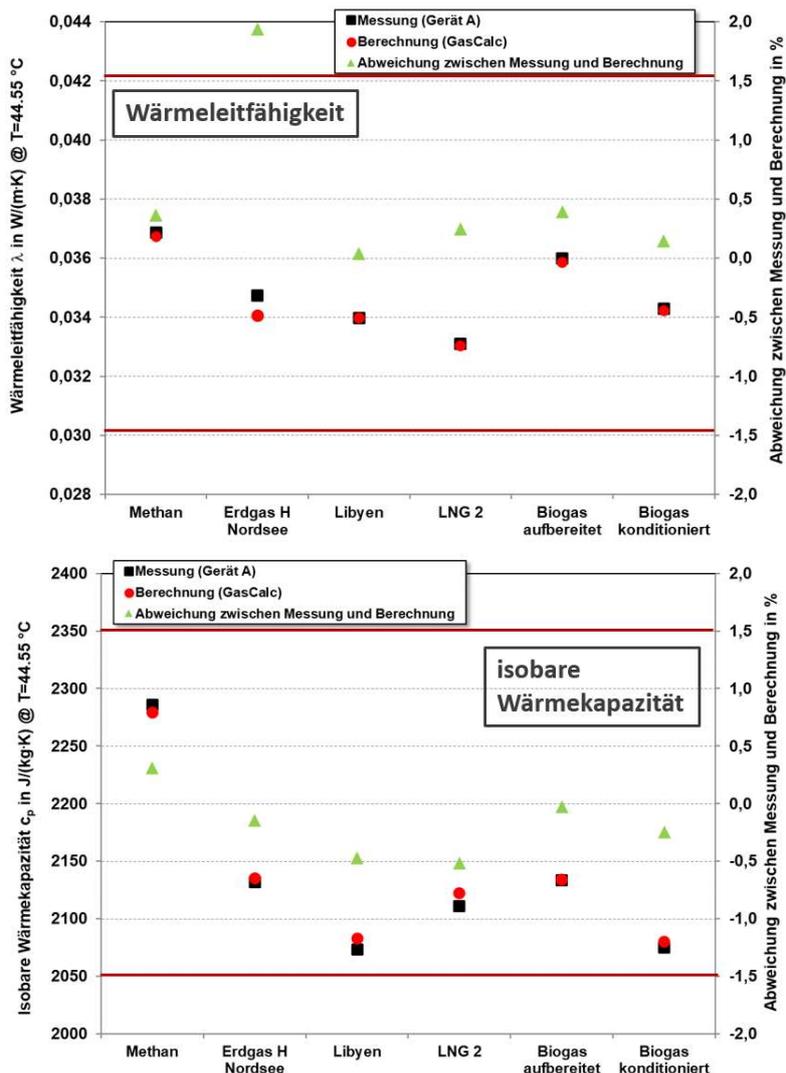


Abbildung 5-17: Gasbeschaffenheitsmessgerät A: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit und der isobaren Wärmekapazität sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Die Messungen mit der Gasen Erdgas H SWE und LNG am GWI konnten aufgrund der benötigten höheren Gasdrücke nicht durchgeführt werden.

5.5.2 Messgerät B

Das Gasbeschaffenheitsmessgerät B gehört zu der Klasse der nichtkalorischen Messverfahren. Es misst zwei Messgrößen: Die Schallgeschwindigkeit des Messgases beim Durchströmen einer Labialpfeife sowie den Restsauerstoffgehalt im Abgas. Das Testgas durchströmt zunächst die Labialpfeife. Mit der gemessenen Schallgeschwindigkeit und der Gastemperatur wird mit Hilfe einer Korrelationsfunktion die Normdichte berechnet.

Das Brenngas wird anschließend mit der Brennluft vorgemischt und der Brennkammer zugefügt. Die Luftzufuhr in der Brennkammer ist werksseitig so voreingestellt, dass das Gas immer überstöchiometrisch verbrannt wird. Daher verbleibt im Abgas nach der Verbrennung immer ein Rest von Sauerstoff. Der Restsauerstoffgehalt im Abgas wird mit einer

Zirkoniumoxid Breitbandlamdbasonde gemessen. Daraus wird über eine Sauerstoffbilanz an der Brennkammer der Mindestluftbedarf berechnet, mit dem dann korrelativ der Heizwert und anschließend der Wobbe-Index bestimmt werden. In Abbildung 5-18 ist die Schallgeschwindigkeit als Funktion der Dichte (links) und der Heizwert als Funktion des Mindestluftbedarfs (rechts) bei verschiedenen Gasen angegeben.

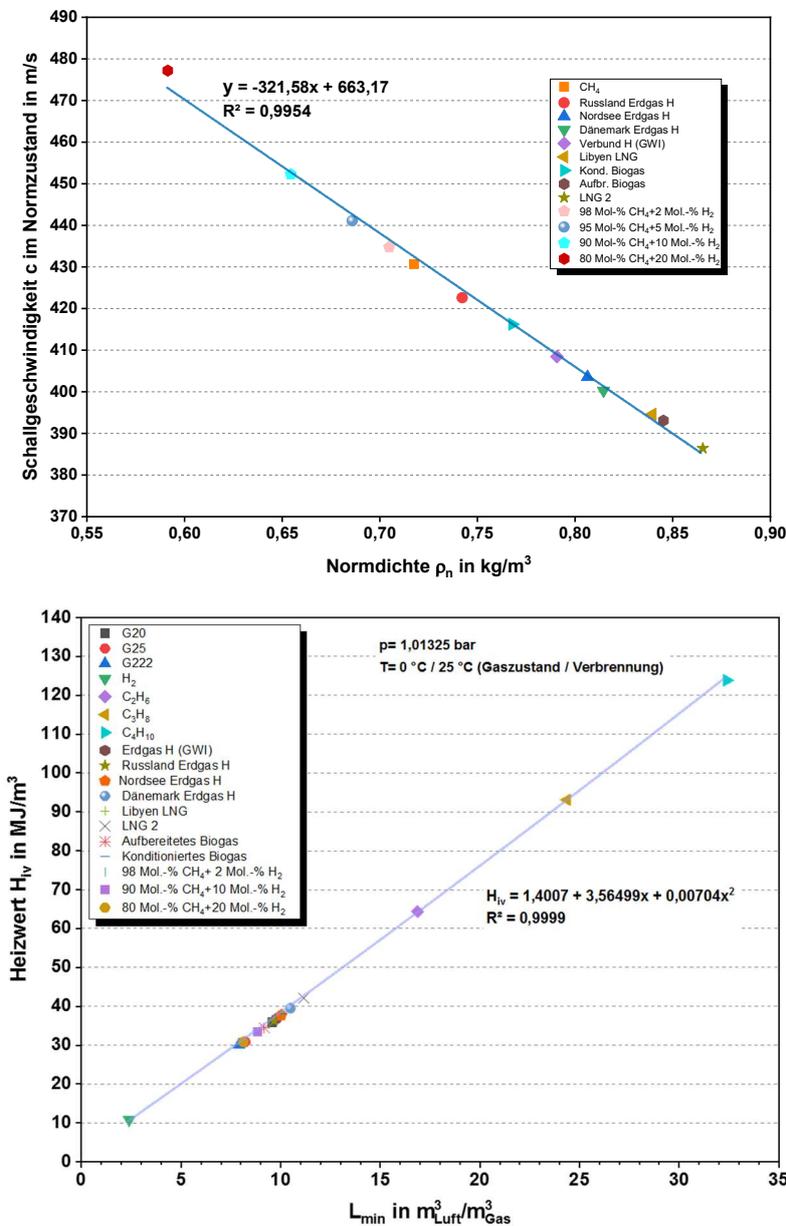


Abbildung 5-18: Schallgeschwindigkeit als Funktion der Dichte (oben) und Heizwert als Funktion von Mindestluftbedarf (unten) bei verschiedenen Gasen

Messbereich des Gerätes:

- Heizwert¹ H_{IV} : 25 – 50 MJ/m^3
- Unterer Wobbe-Index¹ W_i : 30 – 60 MJ/m^3
- Normdichte r_n : 0 – 2 kg/m^3
- Rel. Dichte d : 0 – 2
- Mindestluftbedarf L_{min} : 0 – 20 $\text{m}^3_{Luft}/\text{m}^3_{Br.}$

In Abbildung 5-19 sind die gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des Mindestluftbedarfs sowie in Abbildung 5-20 der Heizwert und unterer Wobbe-Index der verschiedenen Erdgas-Test-Gase sowie Abweichungen zwischen Messung und Berechnung dargestellt. Aufgrund der höheren Kohlenwasserstoffanteile in LNG 2 und des höheren CO₂-Anteils im aufbereiteten Biogas sind die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung größer als bei den anderen Testgasen. Die grün dargestellten Abweichungen zwischen Messung und Berechnung befinden sich weitgehend innerhalb einer ± 1,5 % Grenze. Für die Dichte ist eine zusätzliche Schwankungsbreite für eine mögliche Ungenauigkeit in den Angaben der Flaschengas-Zertifikate abgebildet. In den Zertifikaten sind die relativen Unsicherheiten der einzelnen Spezieskonzentrationen prozentual angegeben. Die Balken geben die Auswirkungen dieser Unsicherheiten auf die ermittelten Kenngrößen an. Das untere Ende des Balkens zeigt die errechneten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu niedrig angegeben sind, das obere Ende die ermittelten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu hoch angesetzt sind. Sie beträgt je nach Gas bis zu ± 0,25 %.

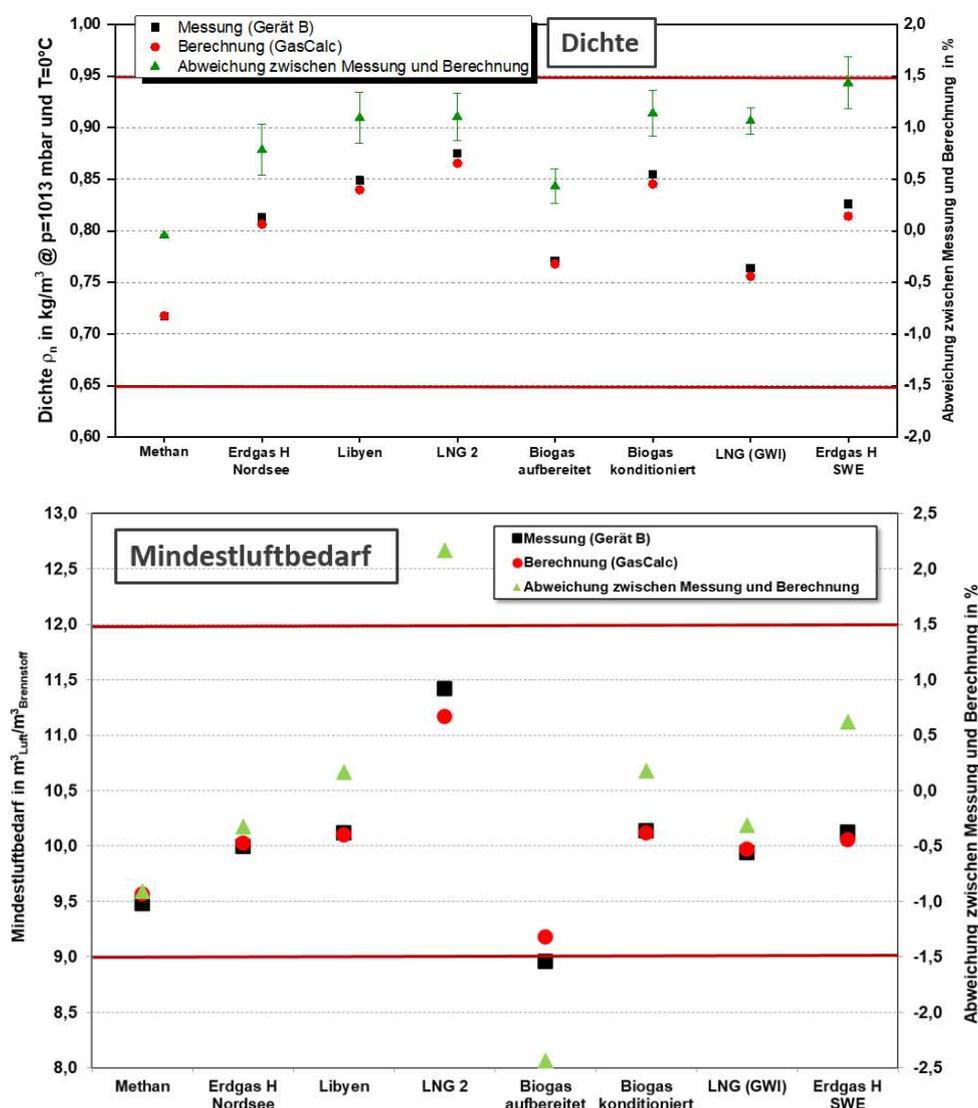


Abbildung 5-19: Gasbeschaffenheitsmessgerät B: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des stöchiometrischen Luftbedarfs sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

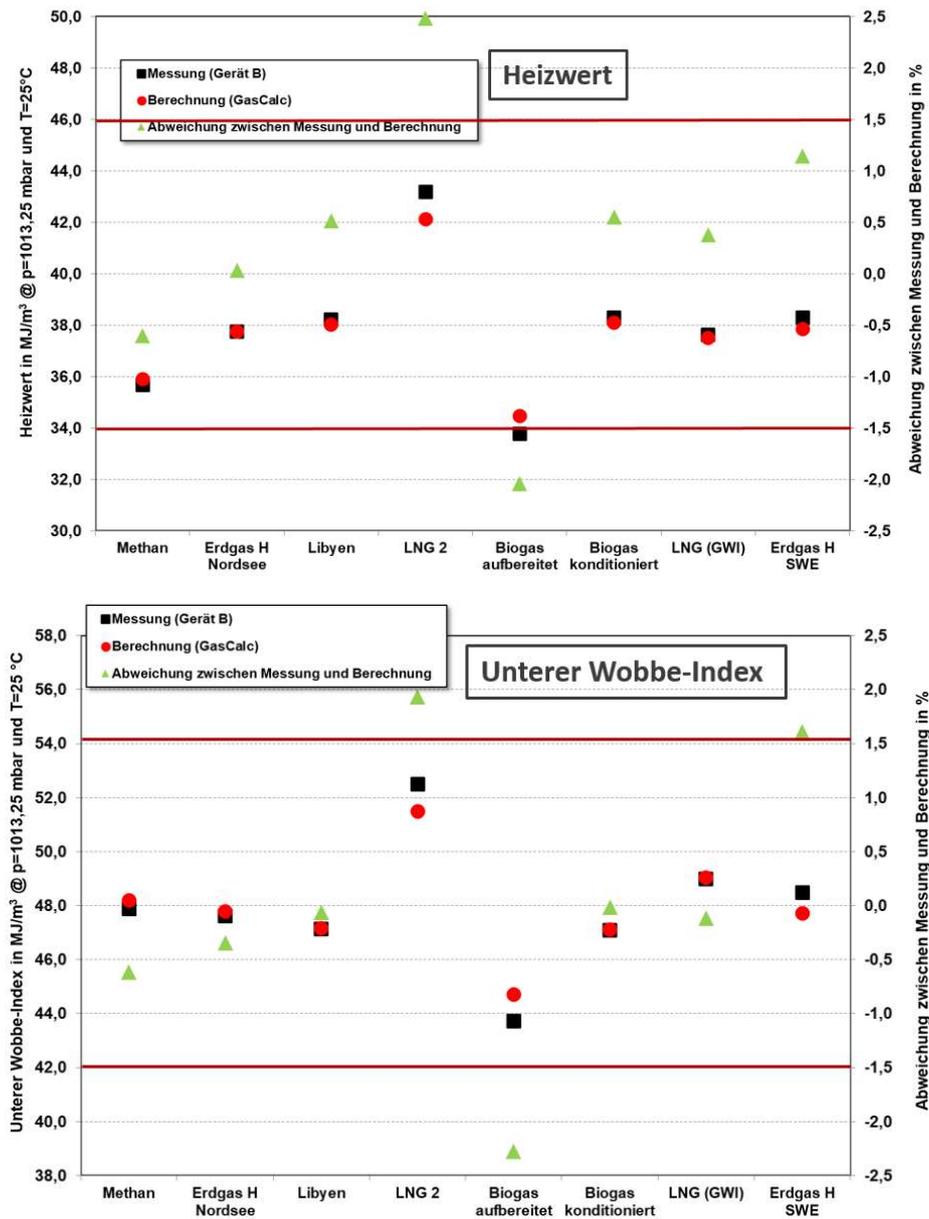


Abbildung 5-20: Gasbeschaffenheitsmessgerät B: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Heizwert und Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Die mit Methan/H₂-Gasgemischen mit H₂-Zumischungen von 5 bis 30 Vol.-% gemessenen Werte von Dichte, Heizwert sowie unterer Wobbe-Index und Mindestluftbedarf stellen Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 dar, ebenso wie die mit GasCalc berechneten Kennwerte und die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung. Die Abweichung der Dichtemesswerte liegt zwischen – 1 % bis – 1,5 % und sind vom H₂-Anteil im Brenngas nur geringfügig abhängig. Ab ca. 15 Vol.-% H₂-Anteil wird die Abweichung bei den anderen Kennwerten stärker, sie driftet von – 1 % bis zu – 2,5 %.

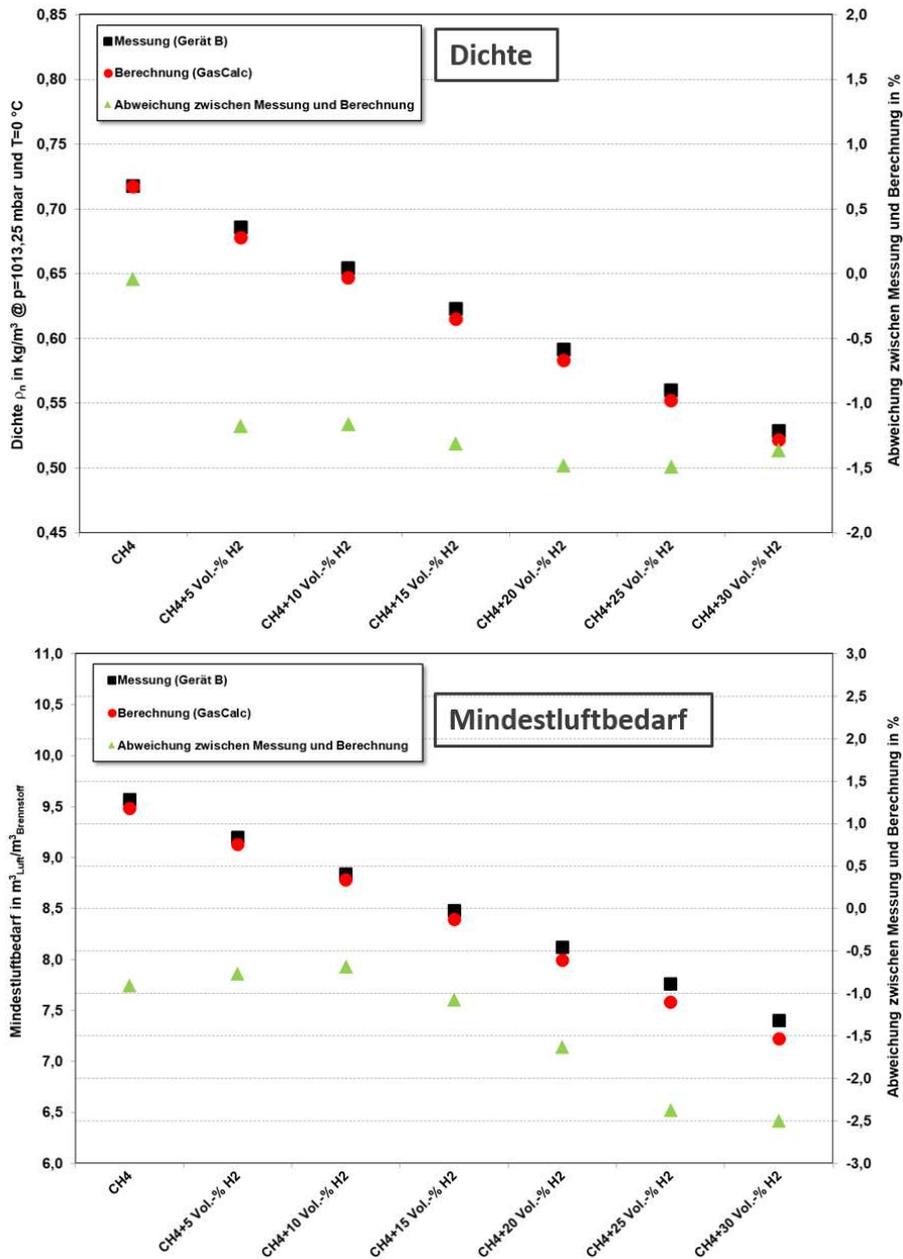


Abbildung 5-21: Gasbeschaffenheitsmessgerät B: Methan/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des stöchiometrischen Luftbedarfs sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

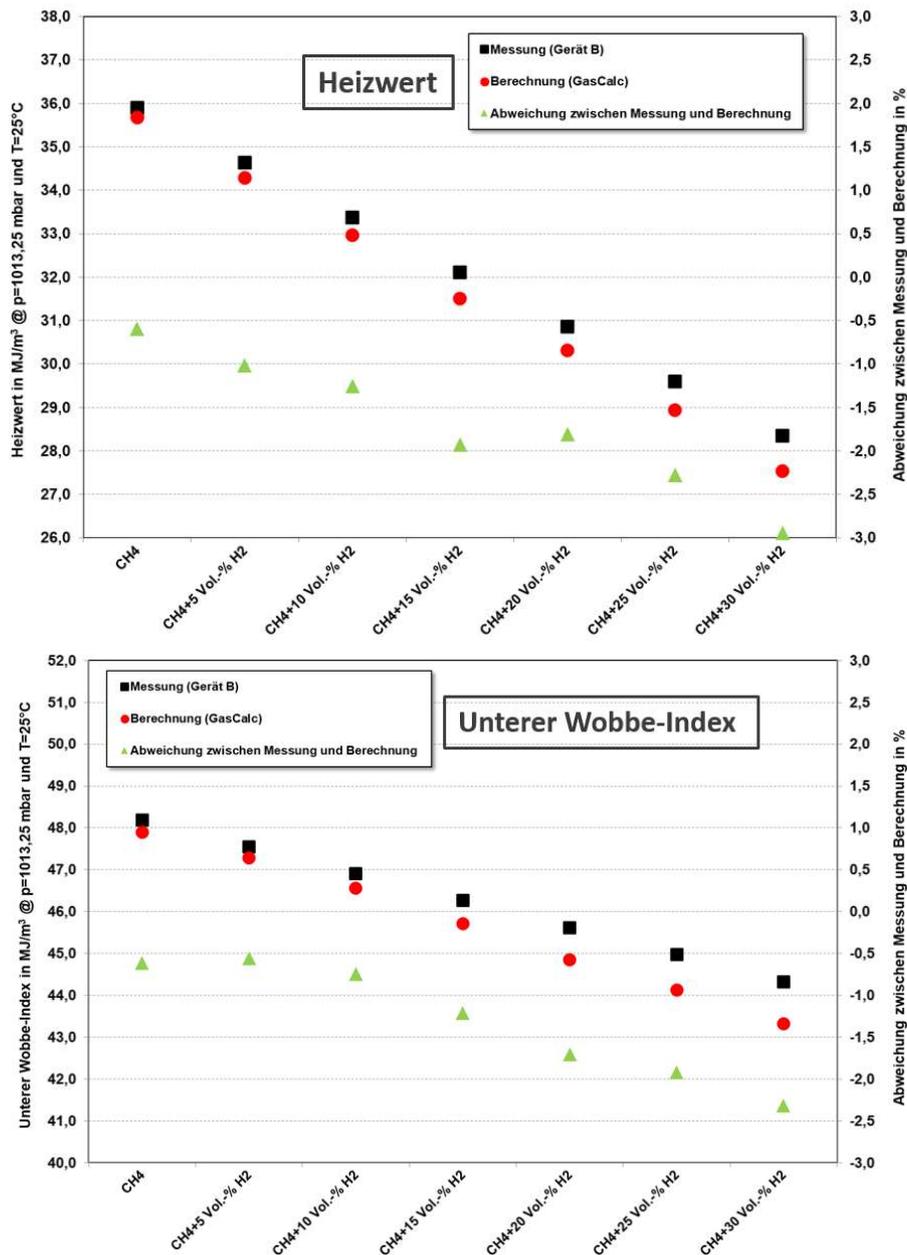


Abbildung 5-22: Gasbeschaffenheitsmessgerät B: Methan/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Heizwert und Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

5.5.3 Messgerät C

Das Gasbeschaffenheitsmessgerät C arbeitet korrelativ. Es ist geeignet für die Analyse von Biomethan, wasserstoffhaltigen Gasen und brennbaren Gasen. Das Messgerät C wird mit dem Testgas mit maximal 50 ml/min durchströmt. Das Gerät misst die Wärmeleitfähigkeit (Messzeit 1 Sekunde), aus der korrelativ die Dichte bestimmt wird und die dynamische Viskosität (Messzeit 7 Sekunden), aus der korrelativ der obere Wobbe-Index bestimmt wird. Die Kennwerte Heizwert, Brennwert, Methanzahl, Mindestluftbedarf werden aus der Dichte und dem Wobbe-Index berechnet. Je nach Version des Analysators können auch die CO₂- und H₂-

Konzentrationen in mol-% angezeigt werden. Die Einsatzbereiche des Gerätes sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Einsatzbereiche von Messgerät C

| Bereich der Gaszusammensetzung | | | |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---|
| CH ₄ | 70 – 100 Mol.-% | N ₂ | 0 – 20 Mol.-% |
| C ₂ H ₆ | 0 – 20 Mol.-% | CO ₂ | 0 – 3 Mol.-% (20/100 Mol.-%) ¹ |
| C ₃ H ₈ | 0 – 5 Mol.-% | H ₂ | ≤ 0,5 Mol.-% (30 Mol.-%) ² |
| C ₄ H ₁₀ | 0 – 3 Mol.-% | O ₂ | ≤ 3 Mol.-% |
| Höhere Alkane | 0 – 1 Mol.-% | | |

- 1) Variante des Messgeräts C für CO₂-Messung
- 2) Variante des Messgeräts C für H₂-Messung

Betriebsparameter: Heizwert H_{iv}: 27,52 – 50,40 MJ/m³ (15°C/15°C)
 Temperatur: 0 – 50 °C
 Druck: 960 –1100 mbar Absolutdruck
 Volumenstrom: 50 ml/min (+/- 10 %)

In Abbildung 5-23 sind die gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des Mindestluftbedarfs der verschiedenen Test-Gase sowie Abweichungen zwischen Messung und Berechnung dargestellt.

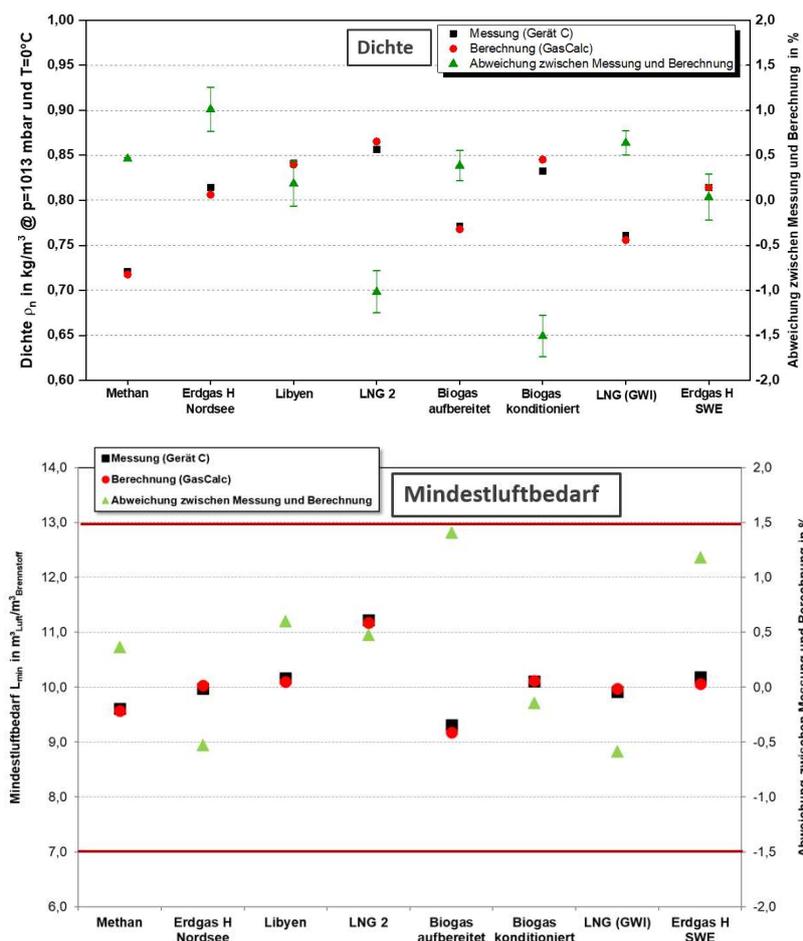


Abbildung 5-23: Gasbeschaffenheitsmessgerät C: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des stöchiometrischen Luftbedarfs sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Für die Dichte ist eine zusätzliche Schwankungsbreite für eine mögliche Ungenauigkeit in den Angaben der Flaschengas-Zertifikate abgebildet. In den Zertifikaten sind die relativen Unsicherheiten der einzelnen Spezieskonzentrationen prozentual angegeben. Die Balken geben die Auswirkungen dieser Unsicherheiten auf die ermittelten Kenngrößen an. Das untere Ende des Balkens zeigt die errechneten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu niedrig angegeben sind, das obere Ende die ermittelten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu hoch angesetzt sind. Sie beträgt je nach Gas bis zu ± 0,25 %

Abbildung 5-26 zeigt die gemessenen und berechneten Werte des Brennwertes und des oberen Wobbe-Index der verschiedenen Test-Gase sowie Abweichungen zwischen Messung und Berechnung. Die Abweichungen betragen überwiegend ± 1 %, die ± 1,5 % Abweichungslinien werden jeweils eingehalten.

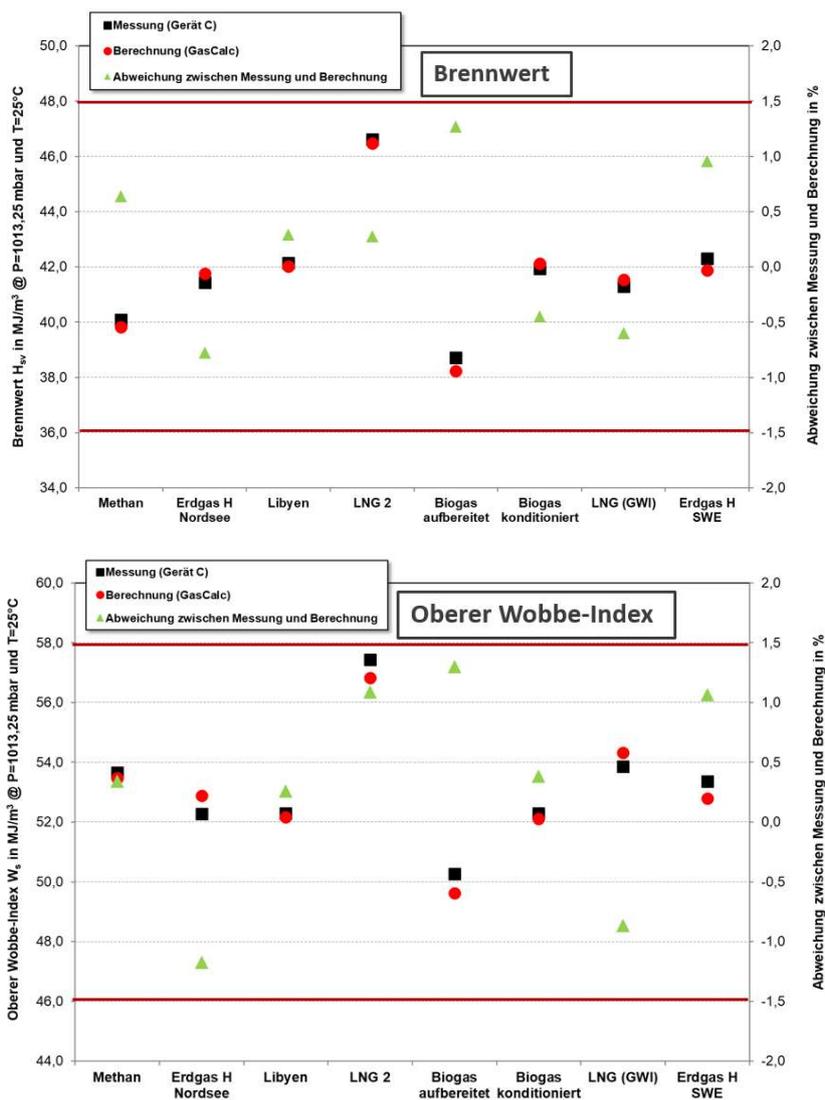


Abbildung 5-24: Gasbeschaffenheitsmessgerät C: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Brennwert und, Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Das Gasbeschaffenheitsmessgerät C ist in der Lage, Erdgas/Wasserstoffmischungen bis zu einem Gehalt von 30 Vol.-% H₂ zu messen. Diese Funktion wurde getestet, indem dem 100 %-igen Methan Wasserstoff zugemischt wurde. Der Wasserstoffanteil wurde in 5 % Schritten bis auf 30 % H₂ zugefügt. Die bei diesen Gemischen ermittelten Kennwerte der Dichte und des , Mindestluftbedarfs sowie die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten sind in Abbildung 5-25 dargestellt. Abbildung 5-26 zeigt die Werte und Abweichungen für den Brennwert und oberen Wobbe-Index. Die gemessene Dichte weicht zwischen -1 bis -1,5 % ab, die anderen Kennwerte weichen zwischen 1,5 bis 2,3 % nach oben ab. Der Unterschied zwischen Messung und Berechnung zeigt keine Abhängigkeit von der Höhe des Wasserstoffgehaltes.

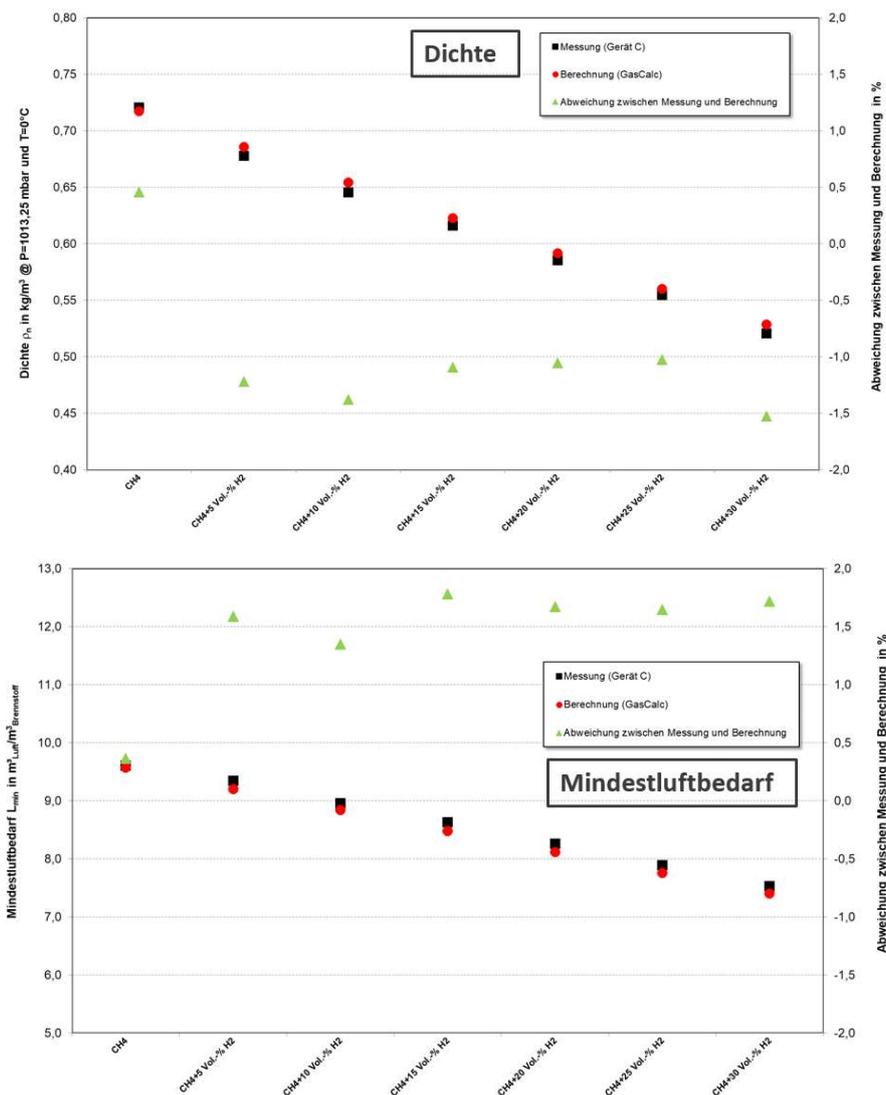


Abbildung 5-25: Gasbeschaffenheitsmessgerät C: Methan/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte und des stöchiometrischen Luftbedarfs sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

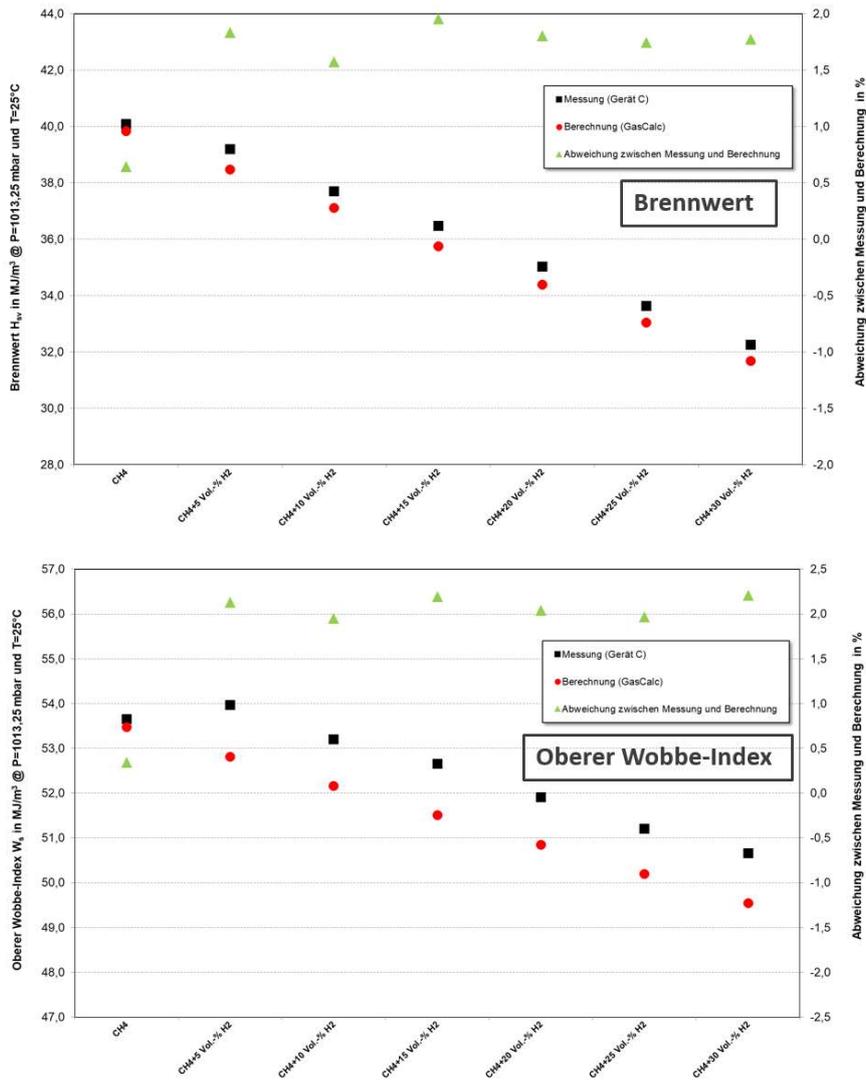


Abbildung 5-26: Gasbeschaffenheitsmessgerät C: Methan/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Brennwert und Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

5.5.4 Messgerät D

Das Gasbeschaffenheitsmessgerät D ist ein korrelatives Messgerät. Das Messgas wird durch eine im Messsystem eingebaute Pumpe auf einen Druck von ca. 4 bar erhöht. Es strömt in ein Gasreservoir und verlässt dieses durch eine kritische Düse. Mit Hilfe eines microthermischen Sensors, eines Drucksensors und der kritischen Düse wird die Wärmeleitfähigkeit, die isobare Wärmekapazität und die Dichte bestimmt. Mit diesen drei physikalischen Gaseigenschaften können durch Korrelationen die Gaskennwerte Brennwert (über die Temperaturleitfähigkeit) und Wobbe-Index bestimmt werden und weiterhin die Luftzahl bestimmt oder berechnet werden.

| | | |
|---------------------------|---------------|--|
| Betriebsparameter: | Messzeit | ≤ 30 Sekunde |
| | Temperatur: | 5 – 35 °C |
| | Druck: | -50 –250 mbar relativ |
| | Volumenstrom: | ca. 0,50 l _n /Messintervall |

Messbereiche unter Normbedingungen: p= 1013,25 mbar und T= 0 °C:

| Ausgabewert | | Bereich | Genauigkeit |
|-------------|-------------------------------------|---------------|-------------|
| Dichte | ρ_n in kg/m ³ | 0,711 – 0,970 | ± 0,007 |
| Heizwert | H _i in MJ/m ³ | 27,0 – 43,0 | ± 1,0 |
| Brennwert | H _s in MJ/m ³ | 30,2 – 47,2 | ± 1,0 |
| Wobbe Index | W _s in MJ/m ³ | 39,6 – 56,5 | ± 1,0 |

Das Messgerät D wurde mit den zertifizierten Erdgasen sowie den zwei am GWI zur Verfügung stehenden Erdgasen (siehe Tabelle 5-2) getestet. Die Messwerte der Dichte, des Brennwertes und des oberen Wobbe-Index, die mit GasCalc berechneten Werte der verschiedenen Gase sowie die Abweichungen zwischen Messung mit Gerät D und den berechneten GasCalc-Werten sind in Abbildung 5-27 aufgeführt. Für die Dichte ist eine zusätzliche Schwankungsbreite für eine mögliche Ungenauigkeit in den Angaben der Flaschengas-Zertifikate abgebildet. In den Zertifikaten sind die relativen Unsicherheiten der einzelnen Spezieskonzentrationen prozentual angegeben. Die Balken geben die Auswirkungen dieser Unsicherheiten auf die ermittelten Kenngrößen an. Das untere Ende des Balkens zeigt die errechneten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu niedrig angegeben sind, das obere Ende die ermittelten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu hoch angesetzt sind. Sie beträgt je nach Gas bis zu ± 0,25 %.

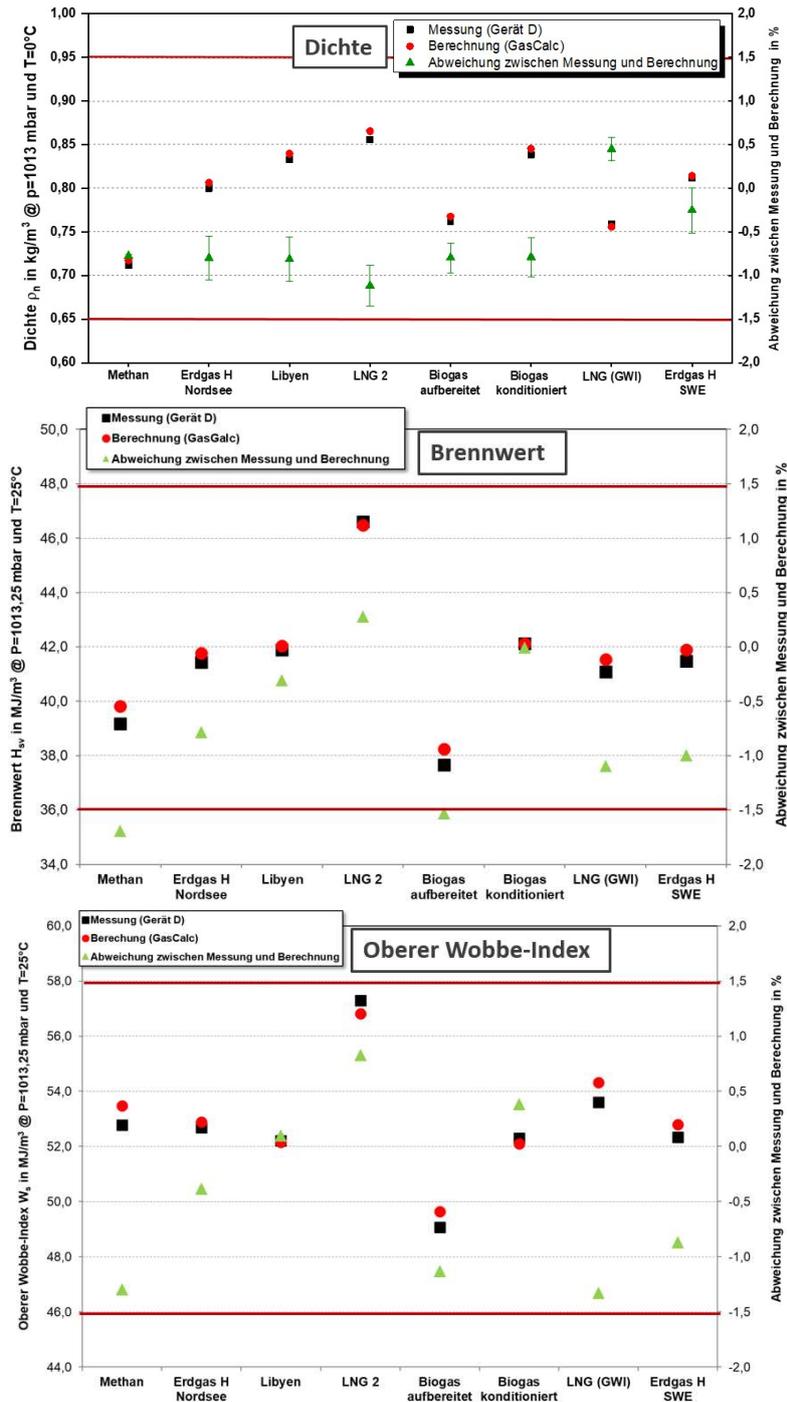


Abbildung 5-27: Gasbeschaffenheitsmessgerät D: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte, des Brennwertes und Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Die Ergebnisse befinden sich in einem Bereich von maximal + 1,0 % bis – 1,5 %. Lediglich der Brennwert von Methan und dem aufbereiteten Biogas weichen leicht mehr als – 1,5 % ab.

Das Messgerät D ist auch für die Messung LNG 2 von wasserstoffhaltigen Gasen geeignet. Es wurde mit Methan-Wasserstoffgemischen bis 30 Vol.-% H₂ in 5 %-Schritten getestet. Die brenntechnischen Kennwerte der Gemische sind Tabelle 5-5 zu entnehmen. Weiterhin

erfolgten Tests mit Gasmischen aus dem Gas EU low (95,6 Vol.-% Methan, 4,4 Vol.-% Stickstoff) und bis zu 30 Vol.-% H₂ in 5 %-Schritten. Tabelle 5-6 gibt die brenntechnischen Kennwerte dieser Gasmische an. Die EU low-Gasmische haben einen etwas niedrigeren Brennwert als die CH₄/H₂-Gase.

Tabelle 5-5: Messung mit der Gasmischanlage: Methan-Wasserstoff-Mischungen sowie brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc)

| | | CH ₄ | CH ₄ +5 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +10 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +15 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +20 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +25 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +30 Vol.-% H ₂ |
|--|---------------------------------------|-----------------|--|---|---|---|---|---|
| Komponente | Phys. Einheit | | | | | | | |
| Wasserstoff | Vol.-% | | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 |
| Methan | Vol.-% | 100,0 | 95,0 | 90,0 | 85,0 | 80,0 | 75,0 | 70,0 |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 16,042 | 15,343 | 14,643 | 13,943 | 13,242 | 12,542 | 11,842 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99761 | 0,99789 | 0,99815 | 0,99840 | 0,99862 | 0,99883 | 0,99902 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,71745 | 0,68596 | 0,65450 | 0,62306 | 0,59163 | 0,56022 | 0,52883 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,55485 | 0,53050 | 0,50617 | 0,48185 | 0,45755 | 0,43326 | 0,40898 |
| Brennwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 890,580 | 860,411 | 830,235 | 800,051 | 769,861 | 739,663 | 709,458 |
| Brennwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 55,514 | 56,079 | 56,699 | 57,381 | 58,136 | 58,974 | 59,913 |
| Brennwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m ³] | 39,828 | 38,468 | 37,110 | 35,752 | 34,395 | 33,039 | 31,683 |
| Brennwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m ³] | 11,063 | 10,686 | 10,308 | 9,931 | 9,554 | 9,177 | 8,801 |
| Heizwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 802,554 | 774,581 | 746,601 | 718,614 | 690,621 | 662,621 | 634,614 |
| Heizwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 50,027 | 50,485 | 50,988 | 51,540 | 52,152 | 52,832 | 53,592 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m ³] | 35,891 | 34,632 | 33,373 | 32,115 | 30,858 | 29,601 | 28,345 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m ³] | 9,970 | 9,620 | 9,270 | 8,920 | 8,571 | 8,222 | 7,872 |
| Wobbe-Index | W _d [MJ/m ³] | 53,469 | 52,815 | 52,160 | 51,504 | 50,848 | 50,194 | 49,543 |
| Wobbe-Index | W _d [kWh/m ³] | 14,853 | 14,671 | 14,489 | 14,307 | 14,124 | 13,943 | 13,762 |

Tabelle 5-6: Messung mit der Gasmischanlage: EU low-Wasserstoff-Mischungen sowie brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc)

| | | EUlow | EUlow+5 Vol.-% H ₂ | EUlow+10 Vol.-% H ₂ | EUlow+15 Vol.-% H ₂ | EUlow+20 Vol.-% H ₂ | EUlow+25 Vol.-% H ₂ | EUlow+30 Vol.-% H ₂ |
|--|---------------------------------------|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Komponente | Phys. Einheit | | | | | | | |
| Wasserstoff | Vol.-% | | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 |
| Methan | Vol.-% | 95,6 | 90,8 | 86,0 | 81,3 | 76,5 | 71,7 | 66,9 |
| Stickstoff | Vol.-% | 4,4 | 4,2 | 4,0 | 3,7 | 3,5 | 3,3 | 3,1 |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 16,569 | 15,842 | 15,114 | 14,386 | 13,659 | 12,931 | 12,203 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99773 | 0,99800 | 0,99825 | 0,99848 | 0,99870 | 0,99890 | 0,99908 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,74092 | 0,70819 | 0,67549 | 0,64282 | 0,61017 | 0,57755 | 0,54495 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,57300 | 0,54769 | 0,52240 | 0,49713 | 0,47189 | 0,44666 | 0,42145 |
| Brennwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 851,394 | 823,116 | 794,838 | 766,560 | 738,282 | 710,003 | 681,725 |
| Brennwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 51,384 | 51,959 | 52,590 | 53,284 | 54,053 | 54,908 | 55,864 |
| Brennwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m ³] | 38,071 | 36,797 | 35,524 | 34,252 | 32,981 | 31,712 | 30,443 |
| Brennwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m ³] | 10,575 | 10,221 | 9,868 | 9,515 | 9,162 | 8,809 | 8,456 |
| Heizwert (molar) | H _{im} [kJ/mol] | 767,242 | 740,970 | 714,699 | 688,428 | 662,157 | 635,885 | 609,614 |
| Heizwert (Masse) | H _i [MJ/kg] | 46,305 | 46,774 | 47,288 | 47,853 | 48,479 | 49,176 | 49,955 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [MJ/m ³] | 34,308 | 33,126 | 31,944 | 30,764 | 29,584 | 28,405 | 27,227 |
| Heizwert (Volumen) | H _{iv} [kWh/m ³] | 9,530 | 9,201 | 8,873 | 8,545 | 8,217 | 7,889 | 7,562 |
| Wobbe-Index | W _d [MJ/m ³] | 50,295 | 49,722 | 49,150 | 48,579 | 48,012 | 47,450 | 46,894 |
| Wobbe-Index | W _d [kWh/m ³] | 13,971 | 13,812 | 13,653 | 13,494 | 13,337 | 13,181 | 13,026 |

In Abbildung 5-28 sind die Brennwerte in Abhängigkeit der Wobbe-Indizes von Methan/Wasserstoffgemischen sowie EU low-H₂-Gasmische von 5 bis 30 Vol.-% H₂-Zumischungen in 5 %-Schritten abgebildet. Sämtliche wasserstoffhaltigen Gasmische befinden sich noch oberhalb der Brennwertgrenze von 8,4 kWh/m³ des DVGW-Arbeitsblattes G 260.

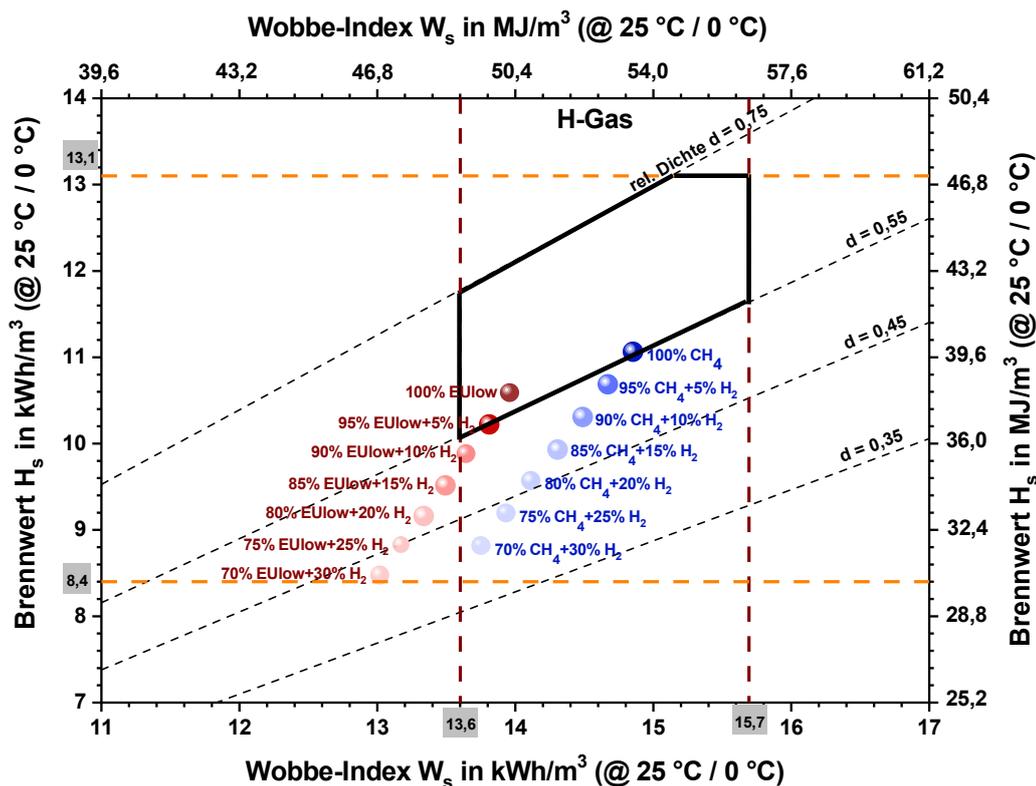


Abbildung 5-28: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für Methan-H₂-Gemische und EU low-H₂-Gemische bis 30 % H₂

In Abbildung 5-29 sind die mit den wasserstoffhaltigen CH₄-Gasgemischen sowie in Abbildung 5-30 mit den EU low-H₂-Gasgemischen gemessenen Werte (schwarze Quadrate) und die mit GasCalc berechneten Werte (rote Punkte) der Dichte, der Brennwertes und der oberen Wobbe-Indizes dargestellt. Die Kennwerte sinken mit zunehmendem H₂-Anteil im Brenngas. Die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung betragen bei der Dichte ca. ± 1,0 %. Die Abweichungen der anderen Kennwerte liegen zwischen - 1,5 und - 2,5 %. Auf die Höhe der Abweichungen von Brennwert und Wobbe-Index hat der zugemischte Wasserstoffanteil keinen sichtbaren Einfluss. Das Messgerät D wurde vom Hersteller vor der Auslieferung auf das Gas EU low kalibriert. Dies kann ein Grund sein dafür, dass die Dichtemesswerte der EU low/H₂-Gase genauer sind als die der CH₄/H₂-Gasgemische. Ebenso sind die Abweichungen beim Brennwert der EU low-Gemische geringer und die aus Dichte und Brennwert berechneten Wobbe-Indizes weisen ebenfalls geringere Abweichungen auf. Die Wichtigkeit der Kalibrierung dieses Messgerätes auf eine ungefähr zu erwartende Gaszusammensetzung am Einsatzort dieses Gerätes ist für die Messgenauigkeit von Bedeutung.

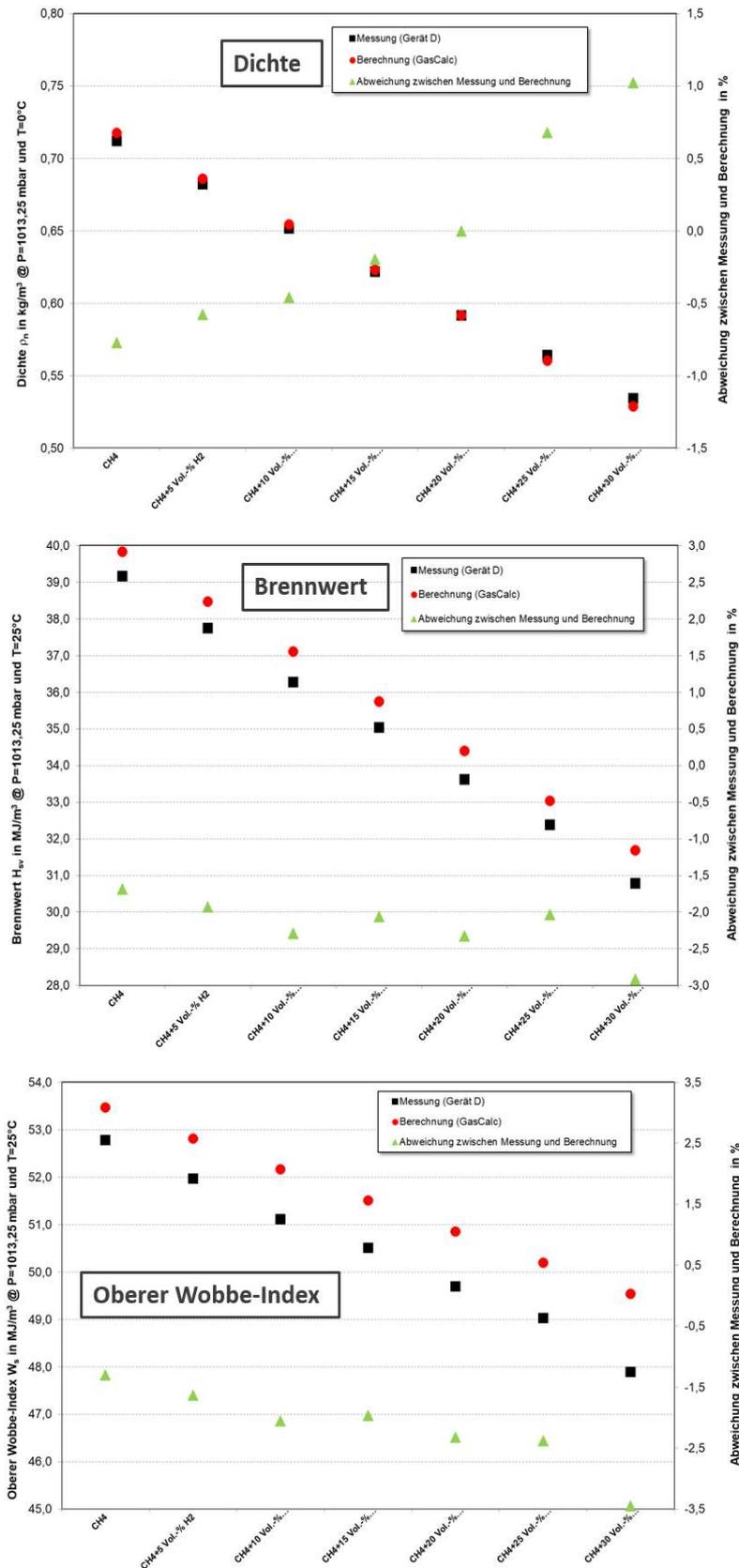


Abbildung 5-29: Gasbeschaffenheitsmessgerät D: CH₄/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Dichte, Brennwert, Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

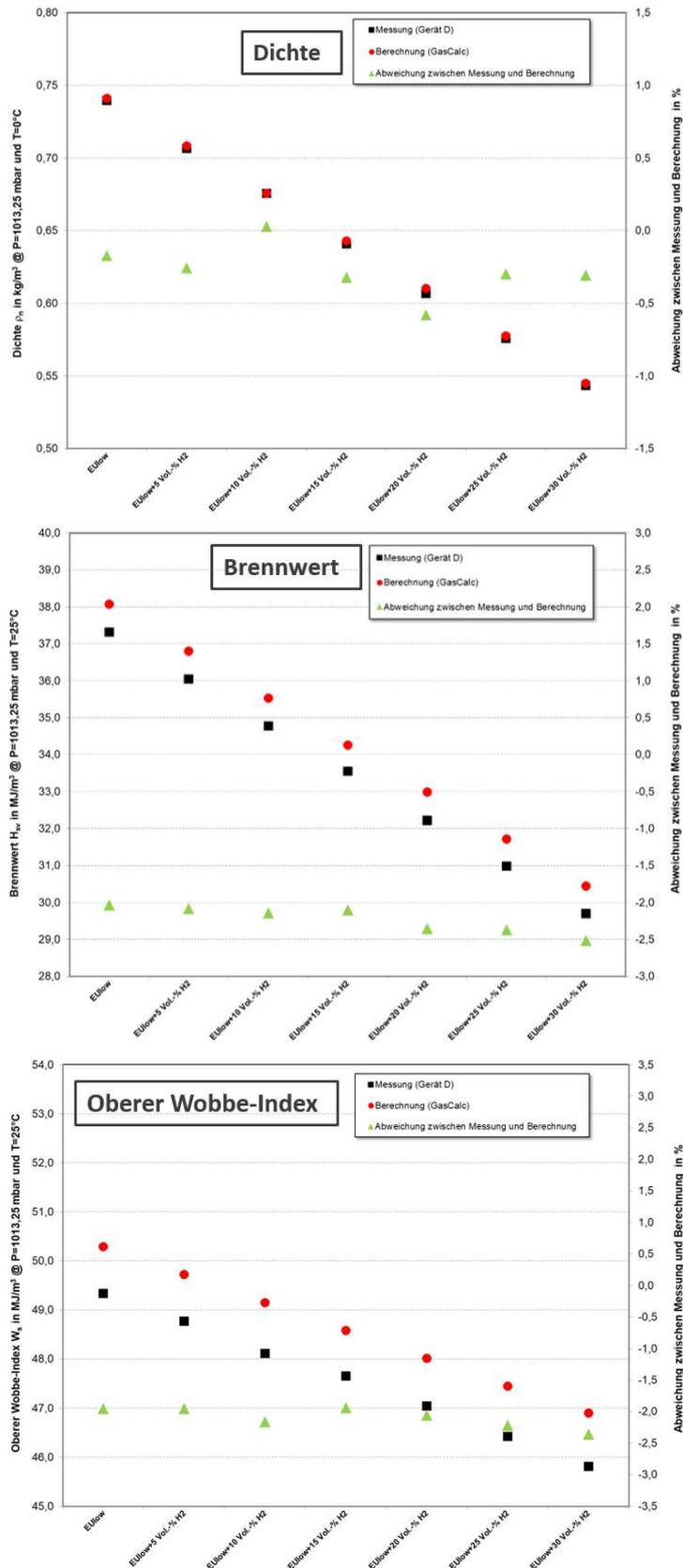


Abbildung 5-30: Gasbeschaffenheitsmessgerät D: EU low/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte von Dichte, Brennwert, Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

5.5.5 Messgerät E

Mit Messgerät E, ein mobiles Micro-Gaschromatograph-Gerät, erfolgten Messungen mit Erdgasen sowie Gasgemischen aus Methan mit bis zu 50 Vol.-% Wasserstoff. Die am GWI zur Verfügung stehenden Erdgase mit Flaschenabfüllzertifikaten und das Erdgas H der Stadtwerke Essen (SWE), welches mit einem am GWI vorhandenen Gaschromatographen einmal pro Stunde analysiert wird, wurden auch mit dem Micro-Gaschromatographen analysiert. Die Zusammensetzungen und die aus den Analysen mit dem Programm GasCalc berechneten brenntechnischen Kennwerte sind in Tabelle 5-7 zusammengestellt. Die Analysewerte des Gerät E sind in der Tabelle leicht grau markiert rechts neben den Zertifikat-Analysen aufgeführt. Es zeigen sich geringfügige Differenzen.

Tabelle 5-7: Analyse der Test-Gase mit Zertifikaten, Gerät E und GWI-GC und brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc)

| Komponente | Analyse Phys. Einheit | Methan | | Erdgas H Nordsee | | Libyen | | LNG 2 | | Biogas aufbereitet | | Biogas konditioniert | | Erdgas H SWE | |
|--|--------------------------|------------|---------|------------------|---------|------------|---------|------------|---------|--------------------|---------|----------------------|---------|--------------|---------|
| | | Zertifikat | Gerät E | Zertifikat | Gerät E | Zertifikat | Gerät E | Zertifikat | Gerät E | Zertifikat | Gerät E | Zertifikat | Gerät E | GWI-GC* | Gerät E |
| Helium | Mol.-% | | | 0,0078 | 0,0078 | | | | | | | | | | 0,0088 |
| Kohlenstoffdioxid | Mol.-% | | 0,0169 | 1,82 | 1,8254 | 1,4 | 1,474 | | | 4,02 | 3,9997 | 3,79 | 3,7653 | 1,94 | 1,286 |
| Stickstoff | Mol.-% | | 0,2706 | 0,7412 | 0,738 | 3,4 | 3,7012 | 0,6 | 0,5922 | | 0,1522 | | 0 | 0,939 | 1,0553 |
| Methan | Mol.-% | 100 | 99,7125 | 89,8194 | 89,7541 | 85,5 | 84,6597 | 81,6 | 81,4578 | 95,98 | 95,8482 | 89,978 | 90,1101 | 88,585 | 89,554 |
| Ethan | Mol.-% | | | 5,9727 | 5,9481 | 6,7 | 7,0383 | 13,4 | 13,3634 | | | | 0 | 6,89 | 6,5823 |
| Propan | Mol.-% | | | 1,1987 | 1,2864 | 2 | 2,0867 | 3,7 | 3,8475 | | | 5,99 | 5,8979 | 1,26 | 1,1144 |
| n-Butan | Mol.-% | | | 0,1784 | 0,1794 | 1 | 1,0401 | 0,7 | 0,7392 | | | 0,242 | 0,2267 | 0,166 | 0,1313 |
| i-Butan | Mol.-% | | | 0,1551 | 0,1567 | | | | | | | | | 0,145 | 0,1669 |
| n-Pentan | Mol.-% | | | 0,0294 | 0,0299 | | | | | | | | | 0,021 | 0,0194 |
| i-Pentan | Mol.-% | | | 0,0397 | 0,0389 | | | | | | | | | 0,028 | 0,0327 |
| neo-Pentan | Mol.-% | | | 0,0016 | 0,0034 | | | | | | | | | | 0,0072 |
| Hexane | Mol.-% | | | 0,0235 | 0,0318 | | | | | | | | | 0,026 | 0,0417 |
| Heptane | Mol.-% | | | 0,0096 | | | | | | | | | | | |
| Oktane | Mol.-% | | | 0,0011 | | | | | | | | | | | |
| Nonane | Mol.-% | | | 0,0001 | | | | | | | | | | | |
| Benzol | Mol.-% | | | 0,0011 | | | | | | | | | | | |
| Toluol | Mol.-% | | | 0,0005 | | | | | | | | | | | |
| Xylole | Mol.-% | | | 0,0001 | | | | | | | | | | | |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 16,042 | 16,08 | 18,018 | 18,04 | 18,763 | 18,909 | 19,326 | 19,379 | 17,167 | 17,18 | 18,885 | 18,846 | 18,19 | 17,952 |
| Realgasfaktor | Z _n [-] | 0,99761 | 0,99761 | 0,99706 | 0,99704 | 0,99694 | 0,99689 | 0,99638 | 0,99634 | 0,99748 | 0,99747 | 0,99683 | 0,99683 | 0,99702 | 0,99705 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m³] | 0,71745 | 0,71913 | 0,80624 | 0,80726 | 0,83966 | 0,84623 | 0,86538 | 0,86776 | 0,76783 | 0,76842 | 0,84522 | 0,84348 | 0,81415 | 0,80328 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,55485 | 0,55621 | 0,62352 | 0,62437 | 0,64937 | 0,65451 | 0,66926 | 0,67116 | 0,59381 | 0,59432 | 0,65367 | 0,65238 | 0,62964 | 0,62129 |
| Brennwert (molar) | H _{sm} [kJ/mol] | 890,58 | 888,07 | 933,267 | 934,3 | 939,17 | 940,09 | 1038,097 | 1040,7 | 854,779 | 853,65 | 941,218 | 939,96 | 936,17 | 937,49 |
| Brennwert (Masse) | H _s [MJ/kg] | 55,514 | 55,228 | 51,796 | 51,789 | 50,055 | 49,717 | 53,714 | 53,703 | 49,793 | 49,689 | 49,84 | 49,875 | 51,455 | 52,223 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m³] | 39,828 | 39,716 | 41,76 | 41,807 | 42,03 | 42,072 | 46,483 | 46,601 | 38,232 | 38,182 | 42,126 | 42,069 | 41,892 | 41,949 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [kWh/m³] | 11,063 | 11,032 | 11,6 | 11,613 | 11,675 | 11,687 | 12,912 | 12,945 | 10,62 | 10,606 | 11,702 | 11,686 | 11,637 | 11,653 |
| Heizwert (molar) | H _{sm} [kJ/mol] | 802,554 | 800,29 | 843,179 | 844,14 | 849,339 | 850,3 | 940,52 | 942,95 | 770,291 | 769,28 | 850,936 | 849,75 | 845,983 | 847,05 |
| Heizwert (Masse) | H _s [MJ/kg] | 50,027 | 49,769 | 46,796 | 46,792 | 45,268 | 44,969 | 48,665 | 48,659 | 44,871 | 44,778 | 45,06 | 45,089 | 46,498 | 47,185 |
| Heizwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m³] | 35,892 | 35,791 | 37,729 | 37,773 | 38,009 | 38,054 | 42,114 | 42,224 | 34,453 | 34,408 | 38,085 | 38,032 | 37,856 | 37,903 |
| Heizwert (Volumen) | H _{sv} [kWh/m³] | 9,97 | 9,942 | 10,48 | 10,493 | 10,558 | 10,571 | 11,698 | 11,729 | 9,57 | 9,558 | 10,579 | 10,564 | 10,516 | 10,529 |
| Wobbe-Index | W _s [MJ/m³] | 53,469 | 53,254 | 52,886 | 52,909 | 52,157 | 52,004 | 56,82 | 56,883 | 49,614 | 49,528 | 52,104 | 52,085 | 52,794 | 53,221 |
| Wobbe-Index | W _s [kWh/m³] | 14,853 | 14,793 | 14,691 | 14,697 | 14,488 | 14,446 | 15,783 | 15,801 | 13,782 | 13,758 | 14,473 | 14,468 | 14,665 | 14,783 |

* Analyse mit GC des GWI

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Betriebsparameter: | |
| Betriebstemperatur | +10°C bis +60°C ¹ |
| max. Analysetemperatur | +250°C ¹ |
| max. Temperaturanstieg | 4°C/s ¹ |
| Betriebsspannung | 24VDC |
| Energieverbrauch | 15 W bis max. 150 W |
| Sample Gas Volumen | 0,05 µl bis 8 µl ¹ |
| Sample Gas Druck (Pumpe) | -0,6 bar bis +0,2 bar |
| Sample Gas Druck (statisch) | 0,5 bar bis 10 bar ¹ |

| | |
|------------------------|------------------------|
| Trägergas | He, Ar, N ₂ |
| Trägergas Druck extern | 4.0 bar |

¹: Abhängig von der Anwendung und der Konfiguration der Trennsäule

Um die Unterschiede der mit den verschiedenen Gasanalysen ermittelten brenntechnischen Kennwerte darzustellen, sind in Tabelle 5-8 die mit den verschiedenen Analysen (Zertifikat/ Gerät E) berechneten Kennwerte Normdichte, relative Dichte, Heizwert, Brennwert, Wobbe-Index der verschiedenen Erdgase angegeben sowie die Abweichung der mit Gerät E ermittelten Werte im Vergleich zu den Zertifikat-Kennwerten.

Tabelle 5-8: Gegenüberstellung brenntechnischer Kennwerte

| | | Methan | Erdgas H Nordsee | Libyen | LNG 2 | Biogas aufbereitet | Biogas konditioniert | Erdgas H SWE |
|--|--------------------------------------|---------|------------------|---------|---------|--------------------|----------------------|--------------|
| Gasanalyse laut Zertifikat (0 °C /25 °C/ p=1,01325 bar) | | | | | | | | |
| Normdichte | r _n [kg/m ³] | 0,71748 | 0,8062 | 0,8397 | 0,86542 | 0,76786 | 0,84525 | 0,80043 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,55493 | 0,6235 | 0,64946 | 0,66935 | 0,59389 | 0,65375 | 0,61909 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m ³] | 39,831 | 41,76 | 42,032 | 46,486 | 38,235 | 42,128 | 41,682 |
| Heizwert (Volumen) | H _i [MJ/m ³] | 35,894 | 37,729 | 38,012 | 42,116 | 34,456 | 38,087 | 37,655 |
| Wobbe-Index | W _s [MJ/m ²] | 53,469 | 52,886 | 52,156 | 56,819 | 49,614 | 52,104 | 52,975 |
| Gasanalyse mit Gerät E (0 °C /25 °C/ p=1,01325 bar) | | | | | | | | |
| Dichte | r _n [kg/m ³] | 0,7191 | 0,8073 | 0,8462 | 0,8678 | 0,7684 | 0,8435 | 0,8033 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,5562 | 0,6244 | 0,6545 | 0,6712 | 0,5943 | 0,6524 | 0,6213 |
| Brennwert (Volumen) | H _{sv} [MJ/m ³] | 39,716 | 41,807 | 42,072 | 46,601 | 38,182 | 42,069 | 41,949 |
| Heizwert (Volumen) | H _i [MJ/m ³] | 35,791 | 37,773 | 38,054 | 42,224 | 34,408 | 38,032 | 37,903 |
| Wobbe-Index | W _s [MJ/m ²] | 53,254 | 52,909 | 52,004 | 56,883 | 49,528 | 52,085 | 53,221 |
| Abweichung zur Gasanalyse laut Zertifikat | | | | | | | | |
| Dichte | % | 0,23 | 0,13 | 0,77 | 0,27 | 0,07 | -0,21 | 0,35 |
| Relative Dichte | % | 0,23 | 0,14 | 0,77 | 0,27 | 0,07 | -0,21 | 0,35 |
| Brennwert (Volumen) | % | -0,29 | 0,11 | 0,1 | 0,25 | -0,14 | -0,14 | 0,64 |
| Heizwert (Volumen) | % | -0,29 | 0,12 | 0,11 | 0,26 | -0,14 | -0,15 | 0,65 |
| Wobbe-Index | % | -0,4 | 0,04 | -0,29 | 0,11 | -0,17 | -0,04 | 0,46 |

Beispielhaft zeigt Abbildung 5-31 das graphische Messprotokoll von Methan.

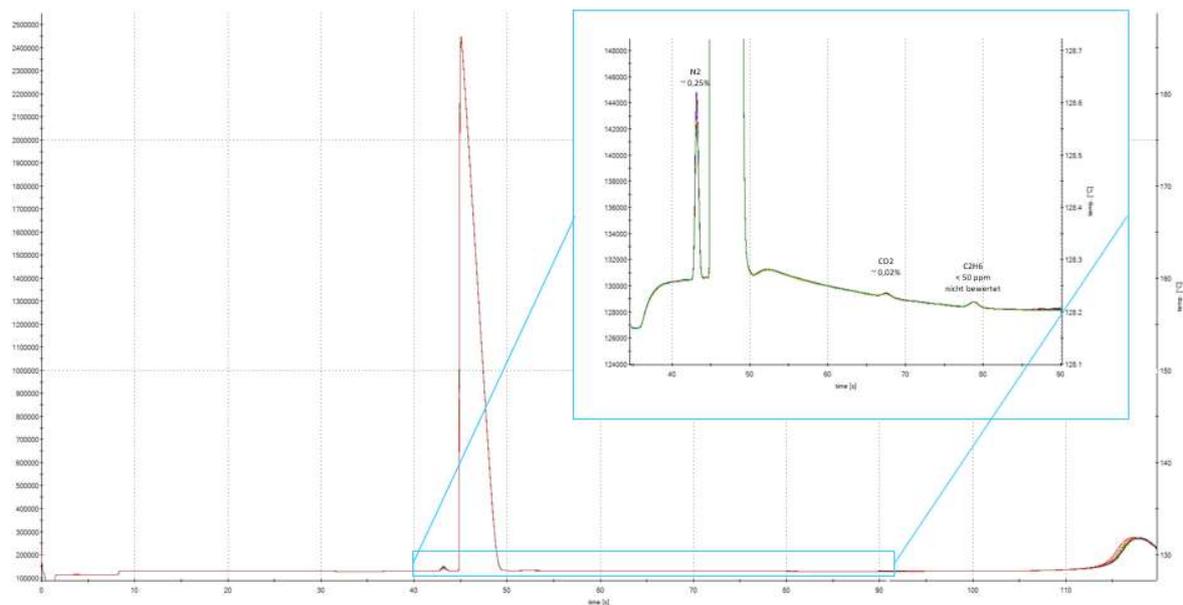


Abbildung 5-31: Gerät E: Beispiel für das Messprotokoll von Methan

Das Messgerät E wurde mit den zertifizierten Erdgasen sowie dem am GWI zur Verfügung stehenden Erdgas (siehe Tabelle 5-2) getestet. In Abbildung 5-32 sind die Werte der Dichte, des Brennwertes und des oberen Wobbe-Index, die aus den mit dem Micro-GC gemessenen Zusammensetzungen der Gase berechnet wurden (schwarze Punkte), die gemäß Zertifikat mit GasCalc berechneten Kennwerte (rote Quadrate) sowie die Abweichung (grüne Dreiecke) zwischen diesen Kennwerten dargestellt.

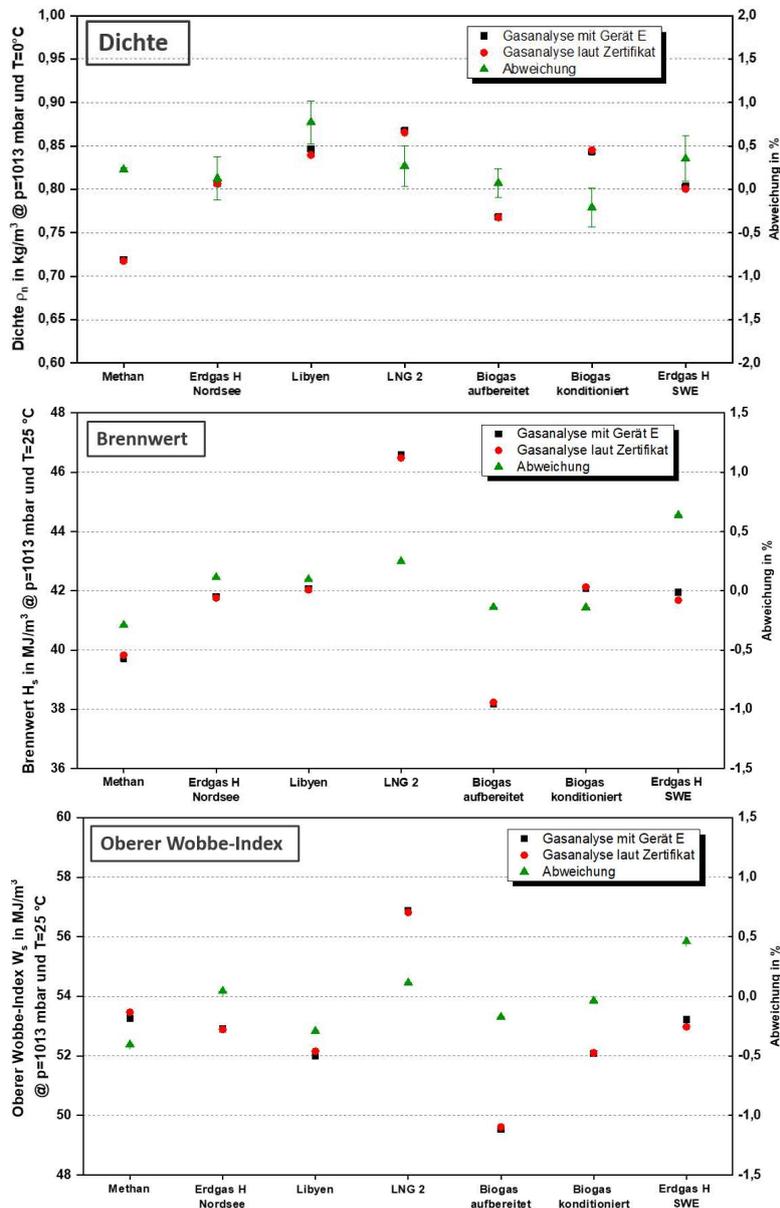


Abbildung 5-32: Gasbeschaffheitsmessgerät E: Erdgase: Vergleich der gemessenen und berechneten Dichte, Brennwert, Wobbe-Index und Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

Für die Dichte ist eine zusätzliche Schwankungsbreite für eine mögliche Ungenauigkeit in den Angaben der Flaschengas-Zertifikate abgebildet. In den Zertifikaten sind die relativen Unsicherheiten der einzelnen Spezieskonzentrationen prozentual angegeben. Die Balken geben die Auswirkungen dieser Unsicherheiten auf die ermittelten Kenngrößen an. Das untere Ende des Balkens zeigt die errechneten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu niedrig

angegeben sind, das obere Ende die ermittelten Werte, wenn alle Spezies (außer CH₄) zu hoch angesetzt sind. Sie beträgt je nach Gas bis zu $\pm 0,25$ %.

Bei allen drei Kennwerten sind die Abweichungen sehr niedrig. Es zeigen sich nur geringe Abweichungen, die bis auf zwei Messungen bei sämtlichen Kennwerten deutlich unter $\pm 0,5$ % liegen. Die Abweichung der Dichtemessungen sämtlicher Gase beträgt bis auf das Libyen-Gas, das um ca. 0,75 % abweicht, weniger als $\pm 0,5$ %. Bei den Messungen des Brennwertes weicht das Erdgas der Stadtwerke Essen mehr als $\pm 0,3$ % ab. Die Analyse dieses Gases beruht auf der Gaschromatograph-Messung am GWI, die nur einmal pro Stunde erfolgt und daher nicht so exakt ist wie die Analyse des Micro-GC. Die Abweichungen der oberen Wobbe-Indizes der Erdgase betragen ebenfalls maximal $\pm 0,5$ %.

Weiterhin erfolgten Untersuchungen des Messgerätes E mit Methan/Wasserstoffgemischen mit einem H₂-Anteil bis zu 50 Vol.-%. Mit der Gasmischanlage des GWI wurden bis zu 30 Vol.- % Wasserstoff-Gemische in 5 % Schritten und zusätzlich 60 Vol.-% Methan/40 Vol.- % H₂ und 50/50 Vol.- % Methan/H₂ gemischt. Die graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für Methan-Wasserstoff-Mischungen gibt Abbildung 5-33 an und verdeutlicht die Lage dieser Gase zu den Gasbeschaffenheitsgrenzen von H-Gasen des DVGW-Arbeitsblatts G 260 über die Gasbeschaffenheit von Brenngasen [1]. Die mit der Gasmischanlage gemessenen Methan-Wasserstoff-Mischungen sowie brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc) gibt Tabelle 5-9 an. Die mit dem Micro-Gaschromatographen gemessenen CH₄/H₂-Anteile und die auf diese Analyse gestützten brenntechnischen Kennwerte sind in

Tabelle 5-10 aufgezeigt.

Tabelle 5-9: Messung mit der Gasmischanlage: Methan-Wasserstoff-Mischungen sowie brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc)

| | | CH ₄ +5 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +10 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +15 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +20 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +25 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +30 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +40 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +50 Vol.-% H ₂ |
|--|---------------------------------------|--|---|---|---|---|---|---|---|
| Komponente | Phys. Einheit | | | | | | | | |
| Wasserstoff | Vol.-% | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |
| Methan | Vol.-% | 95,0 | 90,0 | 85,0 | 80,0 | 75,0 | 70,0 | 60,0 | 50,0 |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 15,343 | 14,643 | 13,943 | 13,242 | 12,542 | 11,842 | 10,432 | 9,029 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99789 | 0,99815 | 0,99840 | 0,99862 | 0,99883 | 0,99902 | 0,99936 | 0,99962 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,68596 | 0,65450 | 0,62306 | 0,59163 | 0,56022 | 0,52883 | 0,46571 | 0,40299 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,53050 | 0,50617 | 0,48185 | 0,45755 | 0,43326 | 0,40898 | 0,36017 | 0,31166 |
| Brennwert (molar) | H _{hm} [kJ/mol] | 860,411 | 830,235 | 800,051 | 769,861 | 739,663 | 709,458 | 648,68 | 588,21 |
| Brennwert (Masse) | H _h [MJ/kg] | 56,079 | 56,699 | 57,381 | 58,136 | 58,974 | 59,913 | 62,183 | 65,145 |
| Brennwert (Volumen) | H _{hv} [MJ/m ³] | 38,468 | 37,110 | 35,752 | 34,395 | 33,039 | 31,683 | 28,959 | 26,253 |
| Brennwert (Volumen) | H _{hv} [kWh/m ³] | 10,686 | 10,308 | 9,931 | 9,554 | 9,177 | 8,801 | 8,044 | 7,292 |
| Heizwert (molar) | H _{hm} [kJ/mol] | 774,581 | 746,601 | 718,614 | 690,621 | 662,621 | 634,614 | 579,26 | 522,19 |
| Heizwert (Masse) | H _h [MJ/kg] | 50,485 | 50,988 | 51,540 | 52,152 | 52,832 | 53,592 | 55,432 | 57,833 |
| Heizwert (Volumen) | H _{hv} [MJ/m ³] | 34,632 | 33,373 | 32,115 | 30,858 | 29,601 | 28,345 | 25,020 | 23,310 |
| Heizwert (Volumen) | H _{hv} [kWh/m ³] | 9,620 | 9,270 | 8,920 | 8,571 | 8,222 | 7,872 | 7,171 | 6,474 |
| Wobbe-Index | W _v [MJ/m ³] | 52,815 | 52,160 | 51,504 | 50,848 | 50,194 | 49,543 | 48,254 | 47,026 |
| Wobbe-Index | W _v [kWh/m ³] | 14,671 | 14,489 | 14,307 | 14,124 | 13,943 | 13,762 | 13,404 | 13,063 |

Tabelle 5-10: Messungen mit Gerät E: Methan-Wasserstoff-Mischungen sowie brenntechnische Kennwerte (mit GasCalc)

| | | CH ₄ +5 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +10 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +15 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +20 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +25 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +30 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +40 Vol.-% H ₂ | CH ₄ +50 Vol.-% H ₂ |
|--|--------------------------------------|--|---|---|---|---|---|---|---|
| Komponente | Phys. Einheit | | | | | | | | |
| Wasserstoff | Vol.-% | 4,93 | 10,42 | 15,19 | 19,88 | 25,04 | 30,31 | 40,32 | 50,00 |
| Methan | Vol.-% | 95,07 | 89,58 | 84,81 | 80,12 | 74,96 | 69,69 | 59,68 | 50,00 |
| Brenntechnische Daten für: 0 °C / 25 °C / p=1,01325 bar (ISO 6976:2016) | | | | | | | | | |
| Molare Masse | M [kg/kmol] | 15,351 | 14,581 | 13,911 | 13,254 | 12,530 | 11,792 | 10,387 | 9,029 |
| Realgasfaktor | Z _r [-] | 0,99789 | 0,99817 | 0,99841 | 0,99862 | 0,99884 | 0,99904 | 0,99937 | 0,99962 |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,68633 | 0,65171 | 0,62164 | 0,59215 | 0,55969 | 0,52659 | 0,46373 | 0,40298 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,53079 | 0,50401 | 0,48076 | 0,45795 | 0,43285 | 0,40725 | 0,35863 | 0,31165 |
| Brennwert (molar) | H _{hm} [kJ/mol] | 860,77 | 827,56 | 798,69 | 770,36 | 739,15 | 707,31 | 646,77 | 588,20 |
| Brennwert (Masse) | H _m [MJ/kg] | 56,072 | 56,757 | 57,414 | 58,123 | 58,989 | 59,984 | 62,264 | 65,145 |
| Brennwert (Volumen) | H _v [MJ/m ³] | 38,484 | 36,989 | 35,691 | 34,417 | 33,016 | 31,587 | 28,874 | 26,252 |
| Brennwert (Volumen) | H _v [kWh/m ³] | 10,690 | 10,275 | 9,914 | 9,560 | 9,171 | 8,774 | 8,020 | 7,292 |
| Heizwert (molar) | H _{hm} [kJ/mol] | 774,91 | 744,12 | 717,35 | 691,08 | 662,15 | 632,62 | 576,49 | 522,18 |
| Heizwert (Masse) | H _m [MJ/kg] | 50,480 | 51,034 | 51,567 | 52,141 | 52,844 | 53,650 | 55,498 | 57,834 |
| Heizwert (Volumen) | H _v [MJ/m ³] | 34,646 | 33,261 | 32,058 | 30,878 | 29,580 | 28,256 | 25,741 | 23,310 |
| Heizwert (Volumen) | H _v [kWh/m ³] | 9,624 | 9,239 | 8,904 | 8,576 | 8,216 | 7,848 | 7,149 | 6,474 |
| Wobbe-Index | W _s [MJ/m ³] | 52,823 | 52,102 | 51,474 | 50,859 | 50,183 | 49,497 | 48,215 | 47,025 |
| Wobbe-Index | W _s [kWh/m ³] | 14,673 | 14,473 | 14,298 | 14,127 | 13,940 | 13,749 | 13,393 | 13,063 |

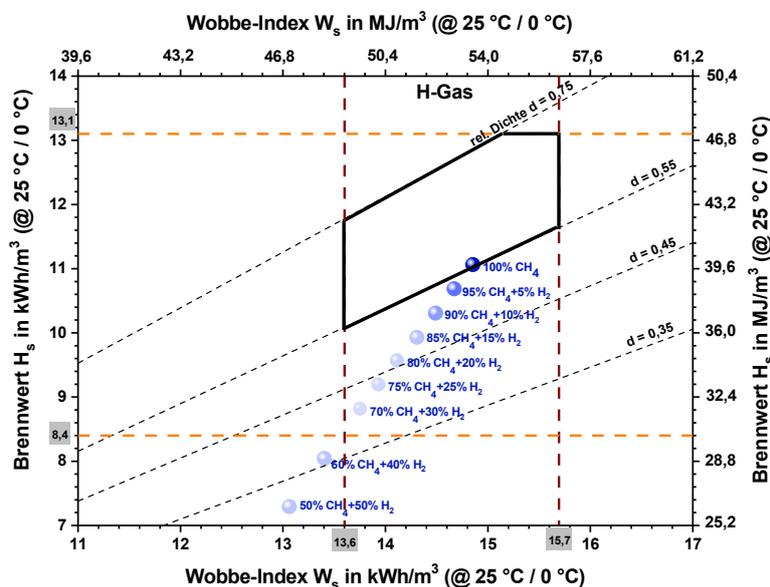


Abbildung 5-33: Graphische Darstellung des Brennwertes in Abhängigkeit des Wobbe-Indexes für Methan-Wasserstoff-Mischungen bis 50 % H₂

Abbildung 5-34 veranschaulicht die Kennwerte Dichte, Brennwert und oberer Wobbe-Index sowie die Abweichung der mit Gerät E erstellten Analyse von den Zertifikat- Kennwerten in Abhängigkeit des ansteigenden Wasserstoffgehalts in Methan. Der H₂-Anteil steigt von links nach rechts gesehen bis auf 50 Vol.-% an. Sowohl die Dichte, der Brennwert als auch der obere Wobbe-Index sinken mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brenngas. Die Genauigkeit der Messung der Wasserstoffanteile mit dem Gerät E ist von der Höhe des Wasserstoffgehaltes im Brenngas unabhängig, die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung betragen bei sämtlichen Gemischen weniger als ± 0,5 %. Beim oberen Wobbe-Index, der aus den Kennwerten Dichte und Brennwert berechnet wird, ist fast keine Abweichung erkennbar.

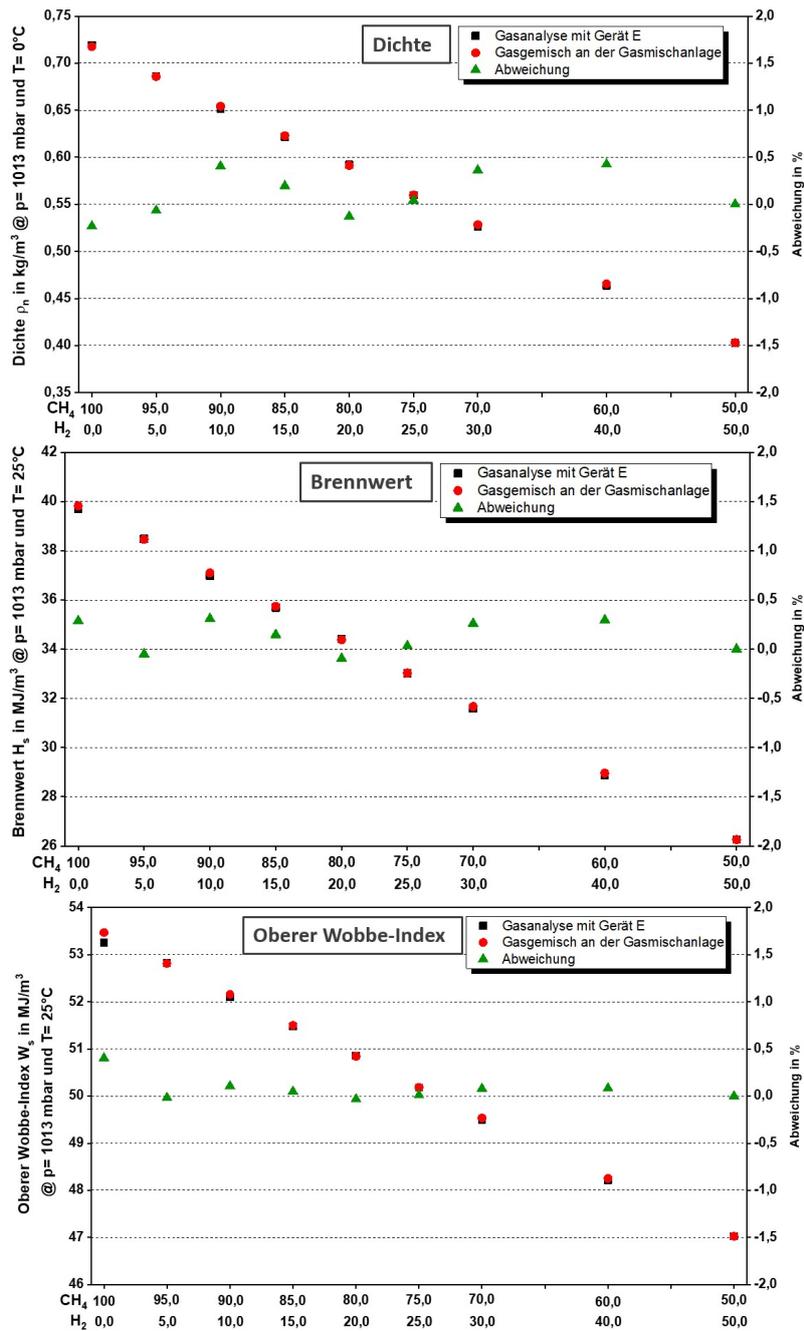


Abbildung 5-34: Gasbeschaffenheitsmessgerät E: Methan/H₂-Gemische: Vergleich der gemessenen und berechneten Werte der Dichte, des Brennwertes und Wobbe-Index sowie die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung

5.6 Implementierung der Korrelationsverfahren im BrennGas-Messprogramm

In dem IGF-Projekt 18002 N (Fuel Power Sens) wurden für den Brenngas-Sensor Korrelationsfunktionen für die Bestimmung des Brennwertes und der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit entwickelt.

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.

Die Berechnung erfolgte mit den Messwerten

- Phasenverschiebung der Detektoren D1 und D2
- Amplitudensignale $D1_{USS}$ und $D2_{USS}$.

Der Aufbau des Mikrodraht-Chips ist in Abbildung 5-35 zu sehen.

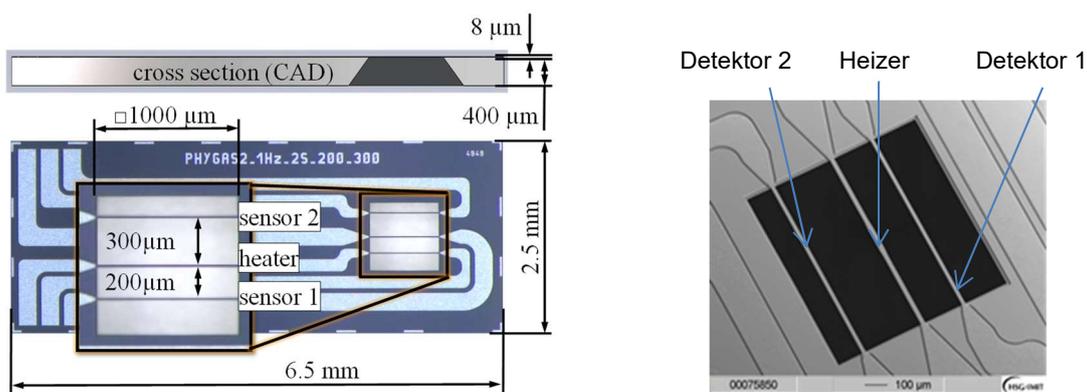


Abbildung 5-35: Mikroskop-Aufnahme des realisierten Mikrodraht-Chips (links), einen REM Bild der Strukturen (rechts)

Als Beispiel ist der Verlauf der Phasenverschiebungen D1, D2, D1+D2 und D2-D1 sowie der Amplituden $D1_{USS}$ und $D2_{USS}$ beim Gaswechsel von Methan auf LNG 2 in Abbildung 5-36 dargestellt.

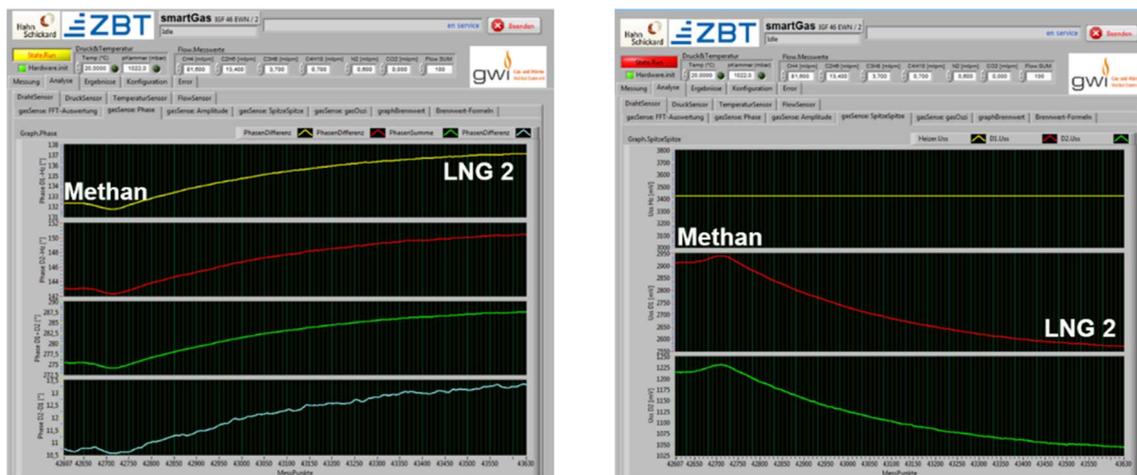


Abbildung 5-36: Verlauf der Phasenverschiebungen D1, D2, D1+D2 und D2-D1 (links) sowie der Amplituden Heizer, $D1_{USS}$ und $D2_{USS}$ (rechts) beim Gaswechsel von Methan auf LNG 2

Das GWI hat die Korrelationsfunktionen für Brennwert, Mindestluftbedarf und Wärmeleitfähigkeit in das LabView-Programm des Brenngas-Sensors implementiert, in Verbindung mit einer Eingabe-Möglichkeit für die Koeffizienten der Korrelationsfunktionen, siehe Abbildung 5-37.

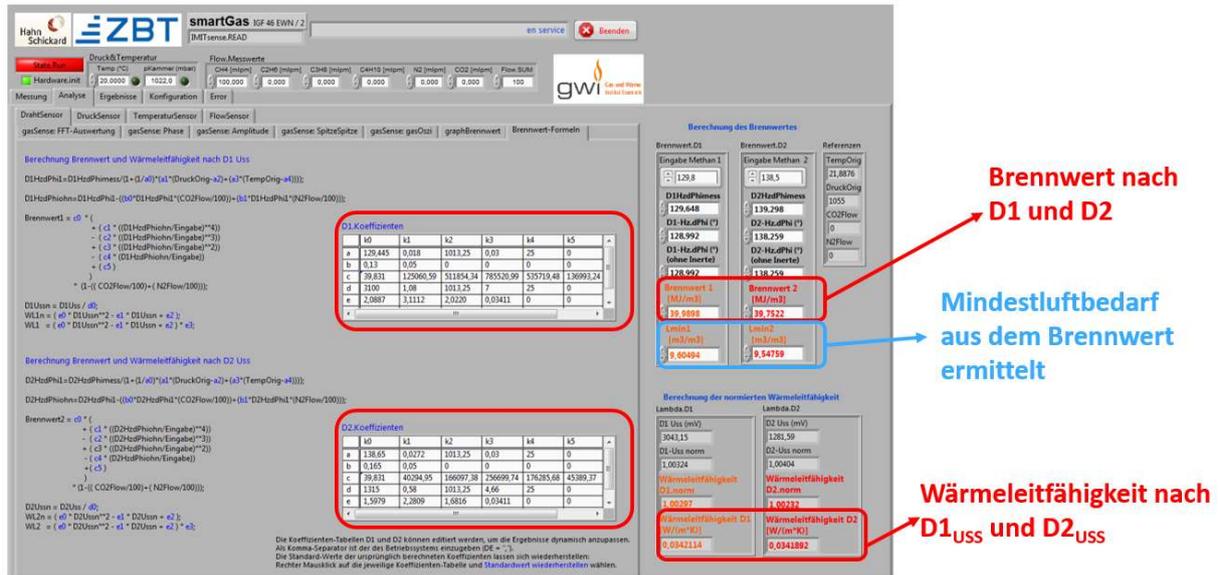


Abbildung 5-37: Oberfläche im Lab-View-programm

Die Funktion des Sensors, der Korrelationsverfahren sowie der Software wurde mit Messungen unter Verwendung der in Tabelle 5-2 aufgeführten Test-Gase überprüft. Die Messungen erfolgten bei vier verschiedenen Temperaturen und Drücken:

- Absolut Druck: 1080, 1120, 1160 und 1230 mbar
- Temperatur: 15, 20, 25 und 30 °C

Beispielhaft sind in Abbildung 5-38 der Verlauf des Brennwertes als Funktion der Phasenverschiebungen D1 und D2 von Brennwert und der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Amplituden D1_{USS} und D2_{USS} bei Methan sowie in Abbildung 5-39 der Verlauf von Brennwert und Wärmeleitfähigkeit beim Gaswechsel von Methan auf LNG 2 aufgezeigt. Die D1-Werte sind gelb und die D2-Werte rot dargestellt.



Abbildung 5-38: Verlauf der Phasenverschiebungen D1 und D2 von Brennwert und Wärmeleitfähigkeit bei Methan

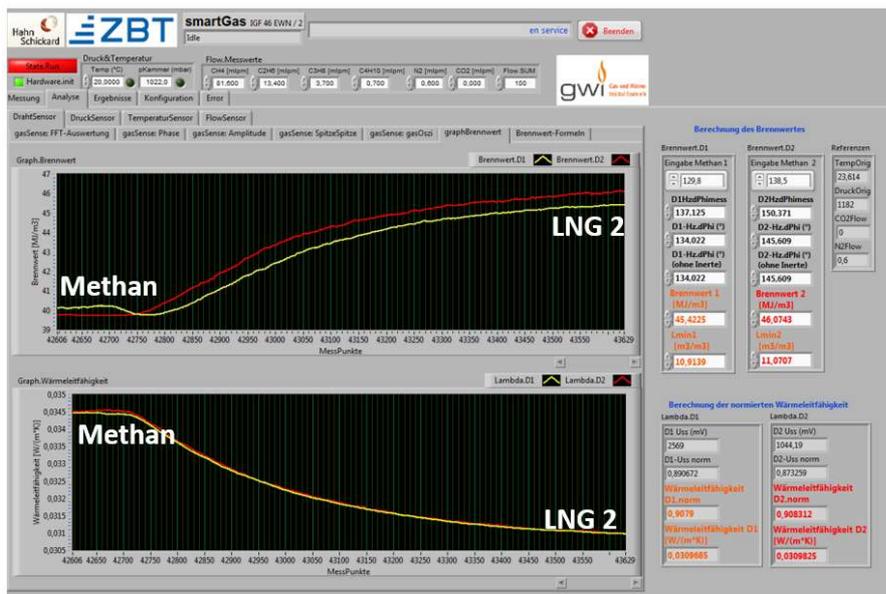


Abbildung 5-39: Verlauf von Brennwert und Wärmeleitfähigkeit beim Gaswechsel von Methan auf LNG 2

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. Nach der Bestimmung des normierten Brennwertes wird dieser mit dem Brennwert des Referenzgases (Methan) multipliziert und der Einfluss der inerten Gase rechnerisch berücksichtigt. Anschließend werden die Brennwerte der Test-Gase mit der jeweiligen Korrelationsfunktion berechnet und eine Abweichung zu den mit GasCalc ermittelten Brennwerten jedes Gas berechnet. Abbildung 5-40 stellt die Abweichung zwischen den gemessenen Brennwerten und den mit den normierten Sensorsignalen D1 (links) und D2 (rechts) berechneten Brennwerten dar. Die mit der Phasenverschiebung D1 berechneten

Brennwerte weichen zwischen 0 bis 1,5 % ab. Die Abweichungen zwischen den mit der Phasenverschiebung D2 berechneten Brennwerte und den gemessenen Brennwerte der verschiedenen Testgase weisen eine deutlichere Streuung von -1,5 bis 1,5 % auf. Die Korrelation des Brennwertes mit der Phasenverschiebung D1 ist genauer.

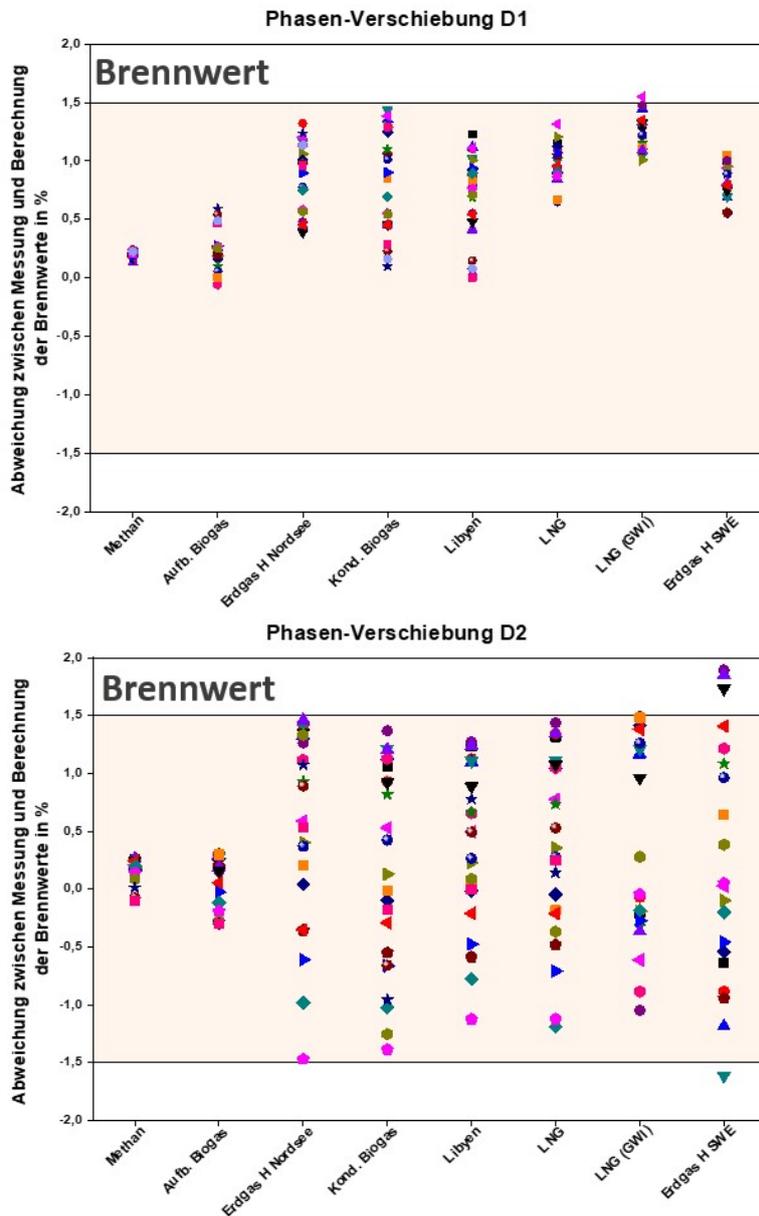


Abbildung 5-40: Vergleich der mit normierten Sensorsignalen $D_{1,n}$ und $D_{2,n}$ bestimmten Brennwerte, Abweichung zwischen Messung und Berechnung

Der in Abbildung 5-41 rechts aufgeführte Mindestluftbedarf der Test-Gase zeigt den in Abbildung 5-40 angegebenen Brennwerten ähnliche Abweichungen, da der Mindestluftbedarf aus den normierten Brennwerten mit der in Abbildung 5-41 links angegebenen Funktion berechnet wird. Es sind sowohl die Phasenverschiebung D1 als auch D2 zugrunde gelegt worden.

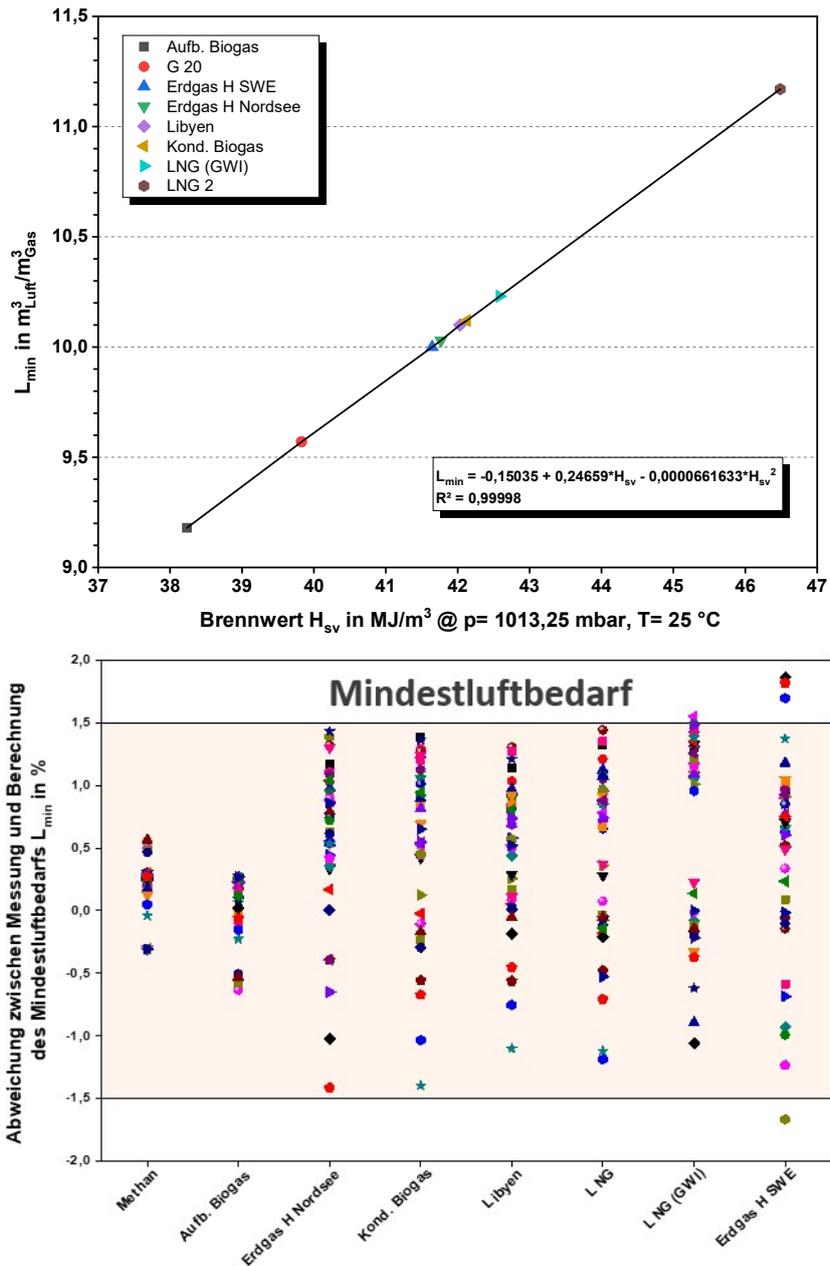


Abbildung 5-41: Bestimmung des Mindestluftbedarfs der Gase mit berechneten Brennwerten aus $D_{1,n}$ und $D_{2,n}$, Abweichung zwischen Messung und Berechnung

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit beruht auf den gemessenen Amplitudenwerten $D_{1,Uss}$ oder $D_{2,Uss}$. Die Amplitudenwerte wurden zunächst normiert und damit anschließend die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die Abweichungen zwischen Messung und Berechnung mit GasCalc liegen in einem Bereich von 1,0 bis – 1,5 %, sie sind in Abbildung 5-42 veranschaulicht.

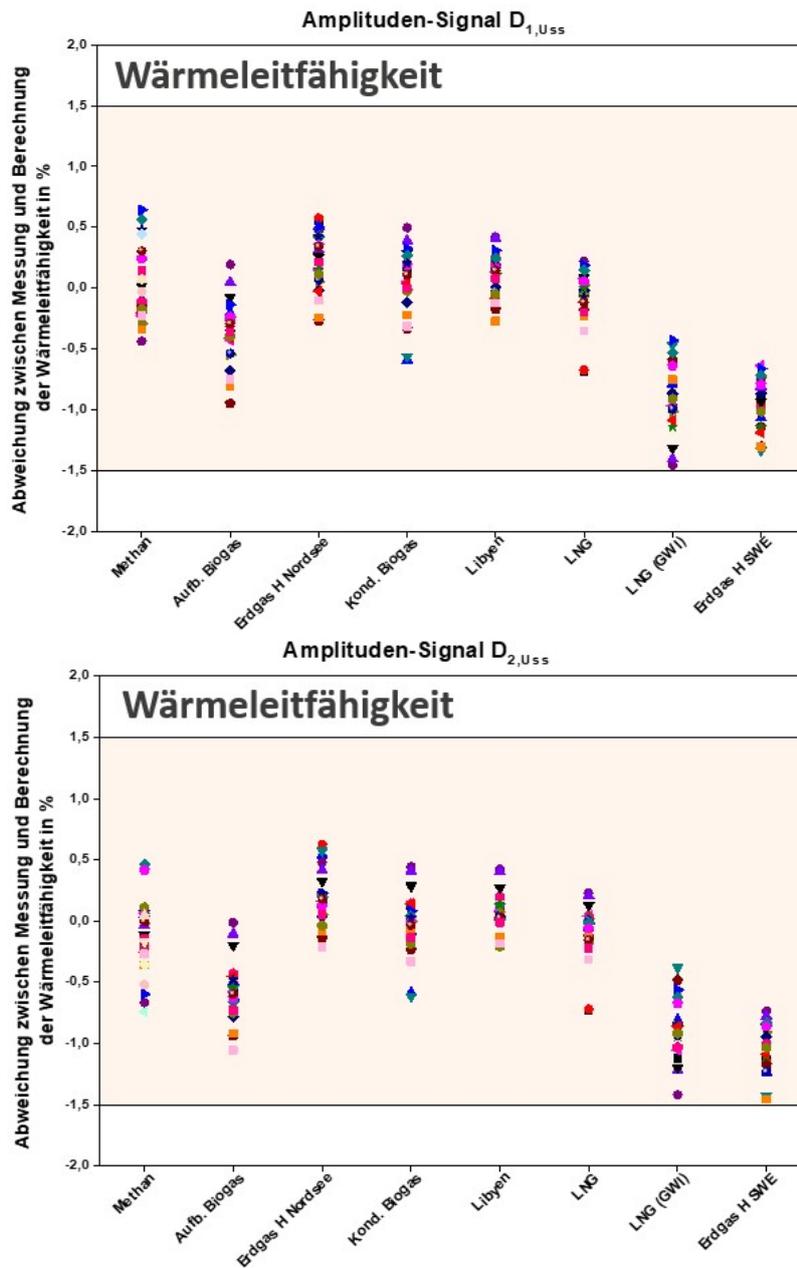


Abbildung 5-42: Vergleich der mit normierten Sensorsignalen $D_{1,USS}$ und $D_{2,USS}$ bestimmten Wärmeleitfähigkeit, Abweichung zwischen Messung und Berechnung

5.6.1 Korrelationsfunktion zur Dichtebestimmung

Für die Entwicklung der Korrelation zur Dichtebestimmung bilden die D1- und D2-Phasenverschiebungen des Sensors die Grundlage. 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 folgenden Formeln:

$$D_{1, \text{Gas, Sensor}} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = \frac{D_{1, \text{Gas, Sensor}} (p_B, T_B)}{1 + \frac{1}{D_{1, \text{Referenzgas}} (p=1013 \text{ mbar}, T=25 \text{ °C})} (0,0183 \cdot (p_B - p_N) + 0,03 \cdot (T_B - T_{25 \text{ °C}}))}$$

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

Die Bezeichnungen in den Formeln bedeuten folgendes:

- Referenzgas: CH₄
- $D_{1, (\text{Referenzgas})}$ und $D_{2, (\text{Referenzgas})}$ ($p = 1013 \text{ mbar}$, $T = 25 \text{ °C}$): sind bekannt
- $D_{1, \text{Gas, Sensor}}$ und $D_{2, \text{Gas, Sensor}} (p_B, T_B)$: Sensorsignal output
- $D_{1, \text{Gas, Sensor}}$ und $D_{2, \text{Gas, Sensor}} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C})$: werden berechnet
- p_B : Betriebsdruck im mbar
- T_B : Betriebstemperatur in °C

Es wurden mit dem Brenngas-Sensor bei 4 verschiedenen Drücken (1080, 1120, 1160, 1230 mbar) und jeweils 3 verschiedenen Temperaturen (20, 25, 31 °C) mit den in Tabelle 5-2 angegebenen 6 zertifizierten Erdgasen und den 2 am GWI vorhandenen Erdgasen (LNG GWI, SWE) Messungen durchgeführt. Dabei erfolgten zahlreiche Messwertaufnahmen der Phasenverschiebungen D1 und D2. Mit den oben angegebenen Formeln konnten D1-Werte bezogen auf den Normzustand sowie die mit GasCalc berechneten Normdichten für jedes Testgas ermittelt werden (siehe linker Teil in Tabelle 5-11). Auf diesen Werten beruht die Entwicklung der auf das Referenzgas Methan normierten D1,n-Werte und die normierten Dichten der Erdgase.

Anhand der Auftragung der normierten Sensor-Outputs D1,n als Funktion der jeweiligen normierten Dichten (siehe blaue Symbole in Abbildung 5-43) ergibt sich die in orange dargestellte Korrelationsfunktion. Mit dieser Funktion lässt sich die Dichte eines Gases aus dem D1,n Sensor-Output berechnen.

Tabelle 5-11: Normdichten und normierte Sensorsignale D1,n von Erdgasen

| | D1-Werte bezogen auf Normdruck und T=25 °C | Normdichte in kg/m ³ | | Normierter D _{1,n} -Wert | Normierte Dichte |
|------------------|--|---------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| Methan | 129,100 | 0,71745 | Methan | 1,0000 | 1,000 |
| Aufbe. Biogas | 129,850 | 0,76783 | Aufbe. Biogas | 1,0062 | 1,070 |
| LNG (GWI) | 130,550 | 0,77759 | LNG (GWI) | 1,0116 | 1,084 |
| Erdgas H Nordsee | 131,650 | 0,80629 | Erdgas H Nordsee | 1,0201 | 1,124 |
| Erdgas H SWE | 131,876 | 0,81342 | Erdgas H SWE | 1,0219 | 1,134 |
| Libyen | 132,672 | 0,83966 | Libyen | 1,0281 | 1,170 |
| Kond. Biogas | 132,635 | 0,84522 | Kond. Biogas | 1,0278 | 1,178 |
| LNG 2 | 134,544 | 0,86538 | LNG 2 | 1,0426 | 1,206 |

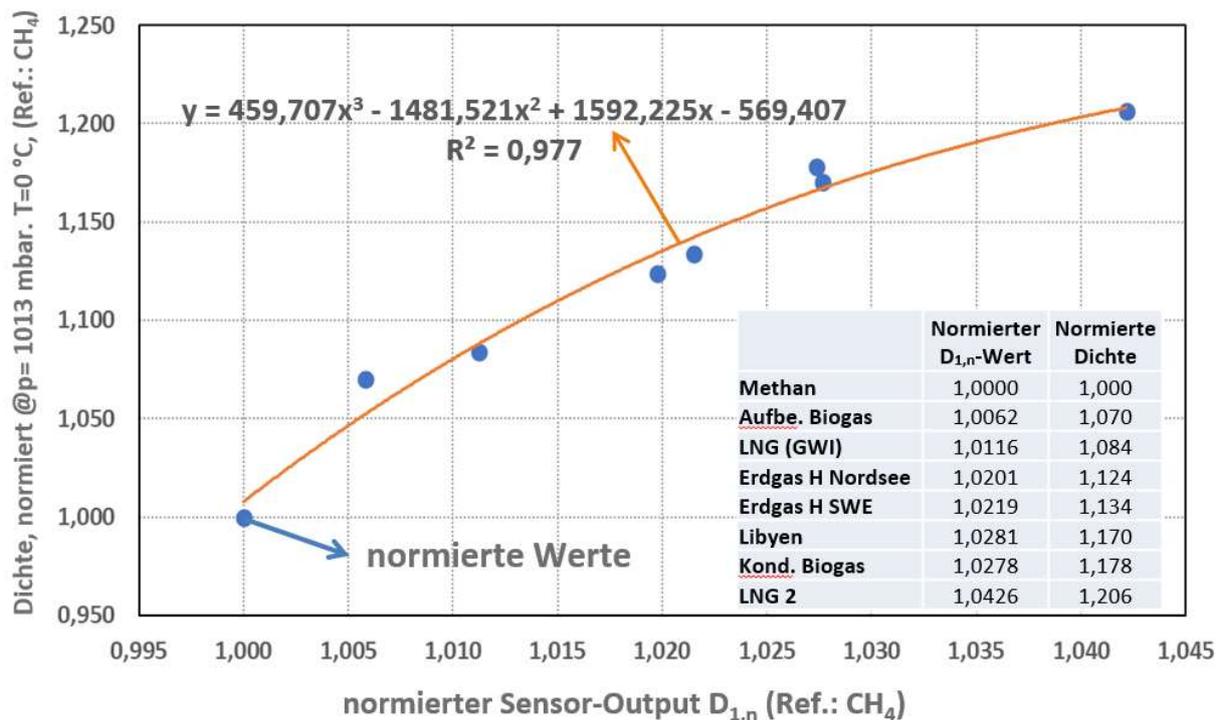


Abbildung 5-43: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Dichte als Funktion der normierten Sensorsignale D1,n von Erdgasen

Das gleiche Berechnungsverfahren kann auch mit dem normierten Sensor-Output D2 durchgeführt werden. Die aus den D2-Werten berechneten Daten für die normierte Dichten der Testgase gibt Tabelle 5-12 an. Die mit den normierten Sensor-Output D2,n ermittelten Korrelationsfunktion ist in Abbildung 5-44 dargestellt. Nach der Bestimmung der Korrelationsfunktionen zur Berechnung der Dichte wurden die entsprechenden Gleichungen in das LabView-Programm des Brenngas-Sensors vom GWI implementiert, wie in Abbildung 5-45 erkennbar ist. Abbildung 5-46 stellt die Abweichung zwischen der mit den aus D1 (links) und D2 (rechts) korrelierten Dichte und der mit GasCalc berechneten Dichte dar. Die Abweichungen befinden sich bis auf das aufbereitete Biogas und LNG 2 in einem Bereich von ± 2 %. Die Streuung der Werte ist bei den Phasenverschiebung D2 etwas größer.

Tabelle 5-12: Normdichten und normierte Sensorsignale D2,n von Erdgasen

| | D2-Werte bezogen auf Normdruck und T= 25 °C | Normdichte in kg/m³ | | Normierter D2,n-Wert | Normierte Dichte |
|------------------|---|---------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Methan | 138,100 | 0,71745 | Methan | 1,0000 | 1,0000 |
| Aufbe. Biogas | 138,992 | 0,76783 | Aufbe. Biogas | 1,0065 | 1,0702 |
| LNG (GWI) | 140,011 | 0,77756 | LNG (GWI) | 1,0138 | 1,0838 |
| Erdgas H Nordsee | 141,835 | 0,80629 | Erdgas H Nordsee | 1,0270 | 1,1238 |
| Erdgas H SWE | 141,975 | 0,81342 | Erdgas H SWE | 1,0281 | 1,1338 |
| Libyen | 143,264 | 0,83966 | Libyen | 1,0374 | 1,1703 |
| Kond. Biogas | 143,195 | 0,84522 | Kond. Biogas | 1,0369 | 1,1781 |
| LNG 2 | 146,200 | 0,86538 | LNG 2 | 1,0587 | 1,2062 |

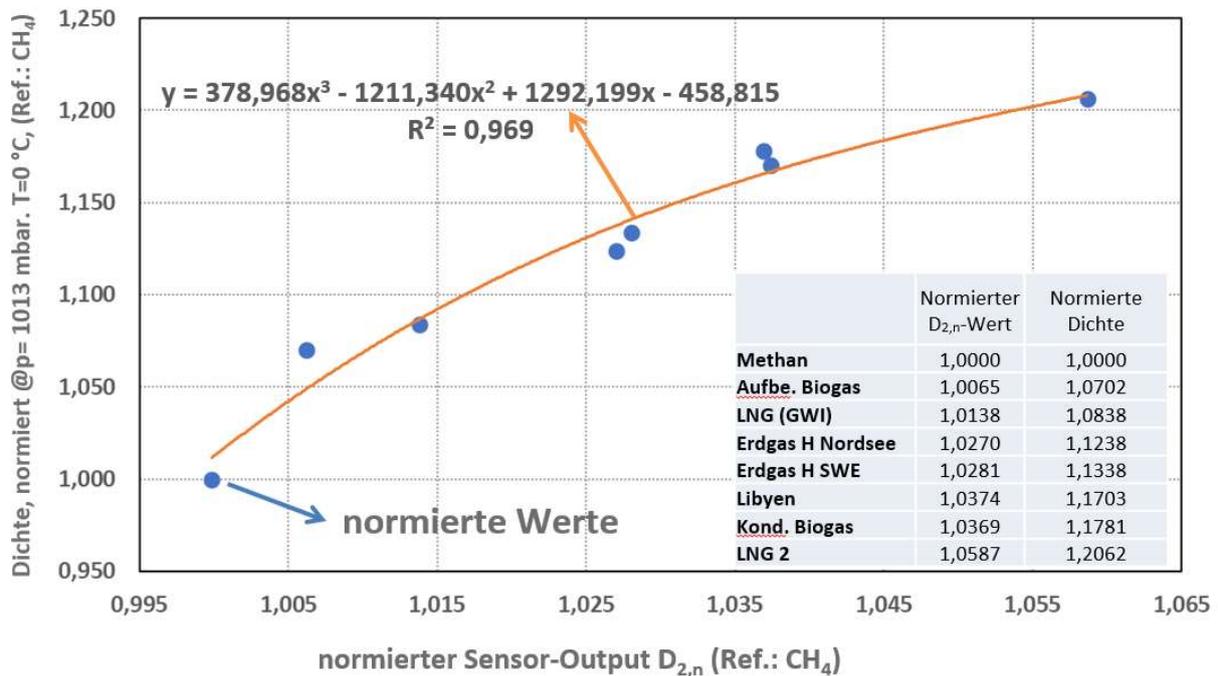


Abbildung 5-44: Korrelationsfunktion zur Bestimmung der normierten Dichte als Funktion der normierten Sensorsignale D2,n von Erdgasen

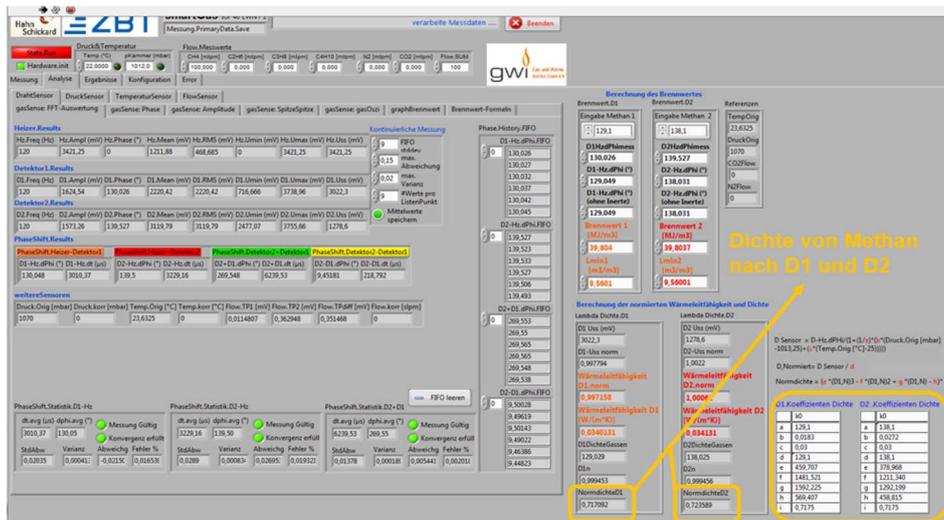


Abbildung 5-45: Oberfläche im Lab-View-Programm für die Berechnung der Gaskennwerte

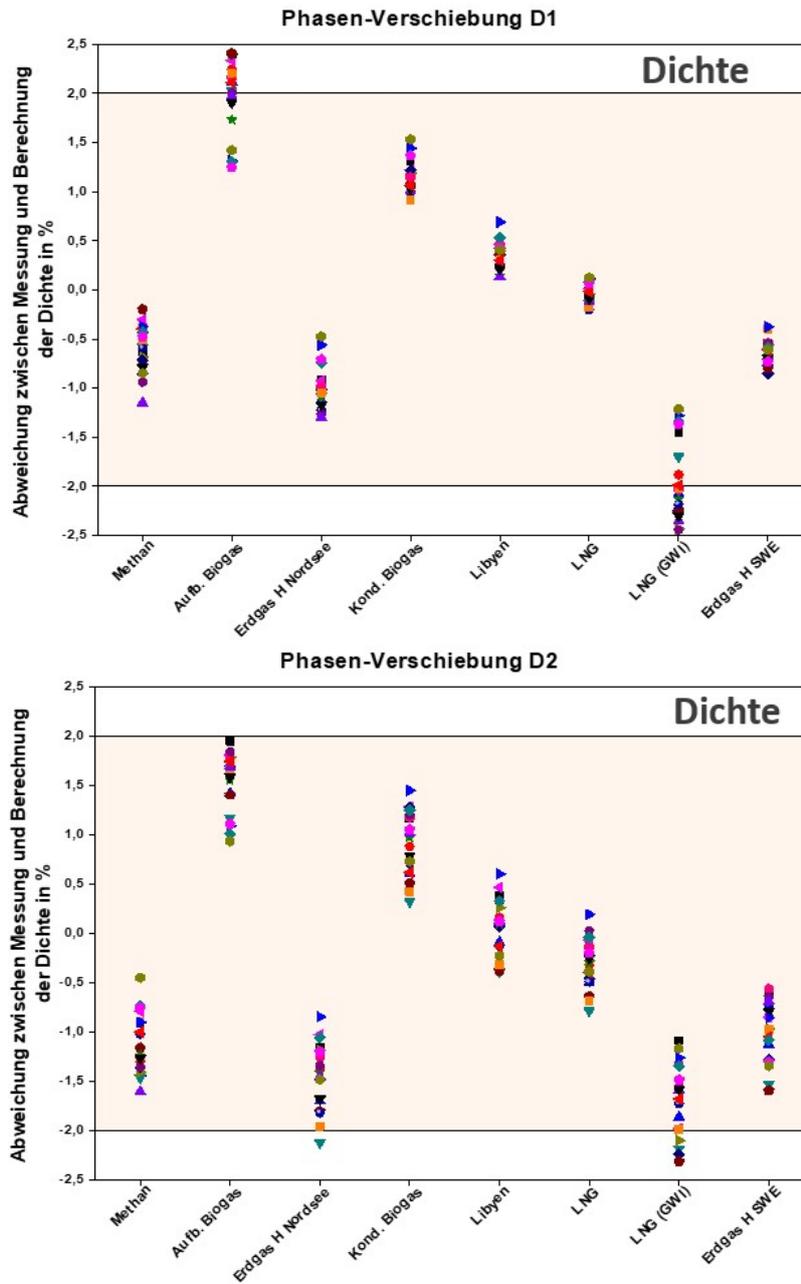


Abbildung 5-46: Vergleich der mit normierten Sensorsignalen D1,n und D2,n bestimmten Dichte von Erdgasen, Abweichung zwischen Messung und Berechnung

Ist der Brennwert eines Gases bekannt, lässt sich aus dem Brennwert und der Dichte mit folgender Formel der Wobbe-Index berechnen:

$$W_s = \frac{H_s}{\sqrt{d}} \quad \text{und} \quad d = \frac{\rho_{n,\text{Gas}}}{\rho_{n,\text{Luft}}}$$

mit

H_s : Brennwert in MJ/m³

$\rho_{n,\text{Gas}}$: Normdichte des Gases in kg/m³

d: relative Dichte [-]

$\rho_{n,\text{Luft}}$: Normdichte der Luft in kg/m³

W_s : oberer Wobbe-Index in MJ/m³

Der untere Wobbe-Index berechnet sich aus dem Heizwert und der obere Wobbe-Index aus dem Brennwert.

Abbildung 5-47 stellt die Abweichung zwischen dem aus korrelierter Dichte und korreliertem Brennwert berechneten oberen Wobbe-Index (aus den zugrunde gelegten Werten der Phasenverschiebung D1, links und D2, rechts) und dem mit GasCalc berechneten Wobbe-Index dar. Die Abweichungen befinden sich bis auf das GWI LNG in einem Bereich von $\pm 2\%$ unter Verwendung der D1-Daten. Die Streuung der Werte ist bei den Phasenverschiebung D2 etwas größer.

Daher ist für die Korrelation der Dichte sowie der Berechnung des Wobbe-Index eine zu Grunde Legung der Phasenverschiebung D1 auf jeden Fall genauer.

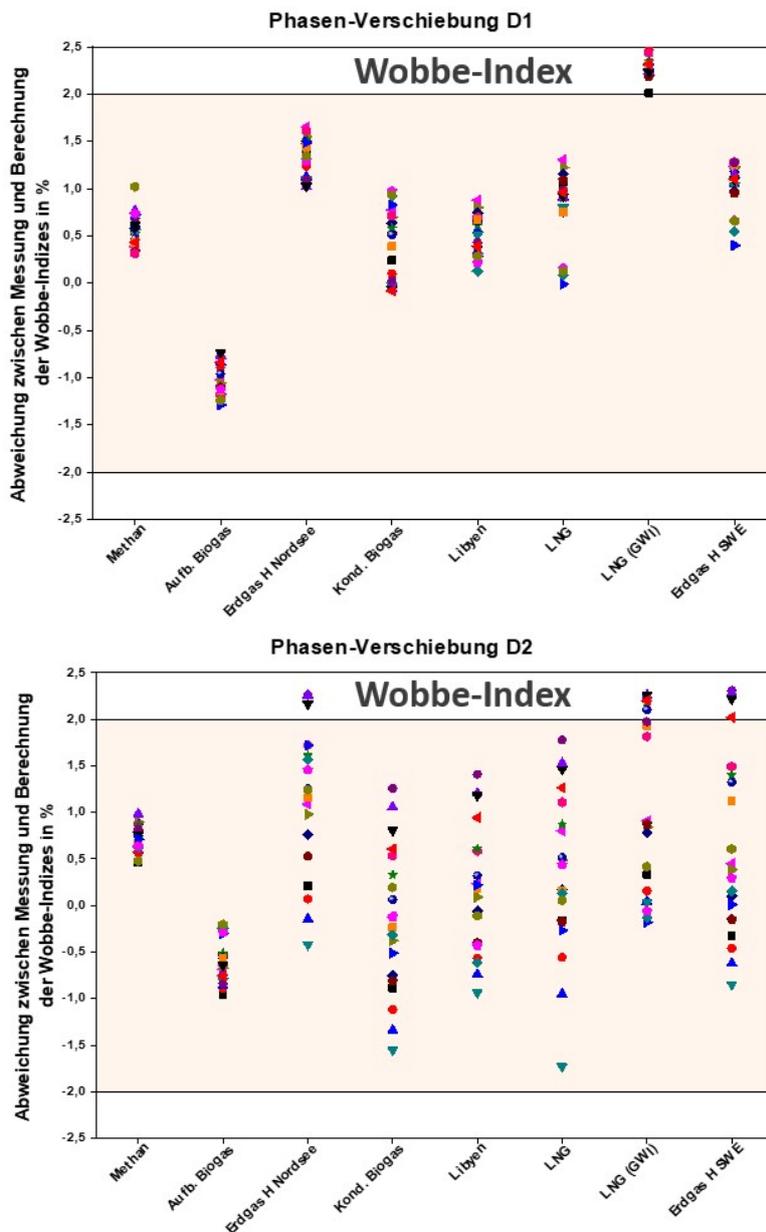


Abbildung 5-47: Wobbe-Indizes von Erdgasen, Abweichung zwischen Messung und Berechnung

5.7 Einfluss von Wasserstoffkonzentrationen in Methan auf die Gaseigenschaften der Gasgemische

Im Vergleich zum Erdgas-Hauptbestandteil Methan unterscheidet sich Wasserstoff deutlich in den verbrennungstechnischen Eigenschaften. Die Dichte von Methan beträgt 0,717 kg/m³, die Dichte von Wasserstoff 0,0899 kg/m³. Wird Wasserstoff dem Erdgas zugemischt, verringert sich die Dichte des Gasgemisches und damit die relative Dichte, der Brennwert sowie der Wobbe-Index. In Tabelle 5-13 sind die Kennwerte für 100 % Methan und Wasserstoff sowie für die binären Gemische aus Methan + 10 – 40 Vol.-% H₂ zusammengestellt, Abbildung 5-48 stellt die Verläufe graphisch dar. Die Daten beziehen sich jeweils auf die Referenzbedingung von Druck p = 1013,25 mbar und Temperatur (Gaszustand / Verbrennung) T = 0 °C / 25°C. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration im Gasgemisch sinken sämtliche Kennwerte, am deutlichsten die Dichte.

Tabelle 5-13: Dichte, Brennwert, Wobbe-Index, Luftbedarf von G 20, H₂ und G 20/H₂-Gemischen

| Gaskennwerte nach DIN EN ISO 6976 | | G 20 | G 20 +10 Vol.-% H ₂ | G 20 +20 Vol.-% H ₂ | G 20 +30 Vol.-% H ₂ | G 20 +40 Vol.-% H ₂ | 100 Vol.-% H ₂ |
|---|---|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Referenzbedingungen: p= 1013,25 mbar (Verbrennung: 25°C /Volumen: 0°C) | | | | | | | |
| CH ₄ | Vol.-% | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 0 |
| H ₂ | Vol.-% | | 10 | 20 | 30 | 40 | 100 |
| Berechnungsgrößen | Symbol | | | | | | |
| Normdichte | ρ _n [kg/m ³] | 0,717 | 0,654 | 0,591 | 0,529 | 0,466 | 0,0899 |
| Relative Dichte | d [-] | 0,555 | 0,506 | 0,457 | 0,409 | 0,36 | 0,070 |
| Brennwert | H _s [MJ/m ³] | 39,831 | 37,108 | 34,389 | 31,675 | 28,964 | 12,740 |
| Brennwert | H _s [kWh/m ³] | 11,064 | 10,308 | 9,553 | 8,799 | 8,046 | 3,540 |
| Wobbeindex | W _s [MJ/m ³] | 53,469 | 52,158 | 50,845 | 49,539 | 48,257 | 48,350 |
| Wobbeindex | W _s [kWh/m ³] | 14,853 | 14,488 | 14,124 | 13,761 | 13,405 | 13,430 |
| Mindestluftbedarf | L _{min} [m _N ³ /m _N ³ Gas] | 9,524 | 8,810 | 8,095 | 7,381 | 6,667 | 2,380 |

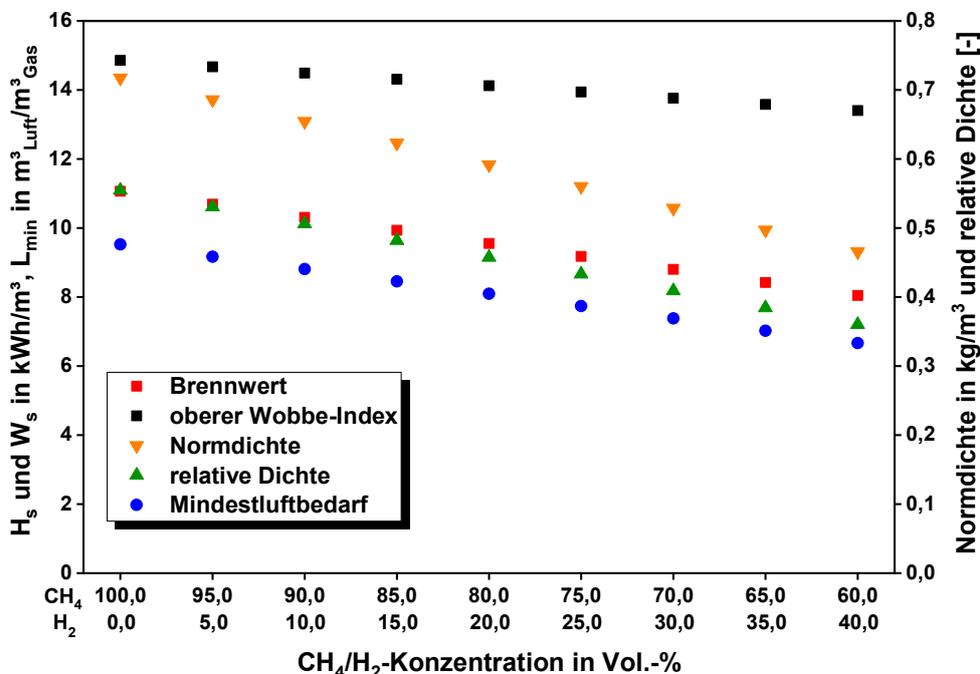


Abbildung 5-48: Verläufe von Brennwert, Wobbe-Index, Normdichte, relative Dichte und Mindestluftbedarf als Funktion des Wasserstoff-Gehalts von binären Methan-H₂-Gemischen

Für die Entwicklung des Smart-Gas-Sensors hat das GWI für Hahn-Schickard umfangreiche Berechnungen der Kennwerte Dichte, Wärmeleitfähigkeit, isobare Wärmekapazität sowie Temperaturleitfähigkeit für Methan/H₂-Gemische bis 20 Vol.-% Wasserstoff in 2 %-Schritten und zusätzlich von 5 bis 100 % H₂ in 5 %-Schritten für folgende Referenzbedingungen durchgeführt:

- Temperaturen von –10 bis 60 °C in 1 °C Schritten
- Druck: 800 bis 10000 mbar,
 - von 800 - 1000 mbar in 50 mbar Schritten,
 - von 1000 - 2000 mbar in 100 mbar Schritten,
 - von 2000 - 10000 mbar in 500 mbar Schritten

Für diese Berechnungen wurden die Software GasCalc [25] und ChemCad [27] verwendet. Für jedes dieser Gemische wurden die Kennwerte graphisch dargestellt. Beispielhaft sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und Abbildung 5-50 die Kennwerte für das Gemisch 70 Vol.-% Methan/30 Vol.-% Wasserstoff dargestellt.

Die isobare Wärmekapazität, die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit steigen mit zunehmender Temperatur an, wohingegen die Dichte sinkt. Bei der Abhängigkeit vom Druck weist die Wärmeleitfähigkeit unten links aufgeführt, kaum eine Abhängigkeit auf. Die isobare Wärmekapazität und noch wesentlich deutlicher die Dichte steigen mit zunehmendem Druck an. Nur die Temperaturleitfähigkeit verhält sich beim Druck genau entgegengesetzt, je höher der Druck, desto niedriger die Temperaturleitfähigkeit.

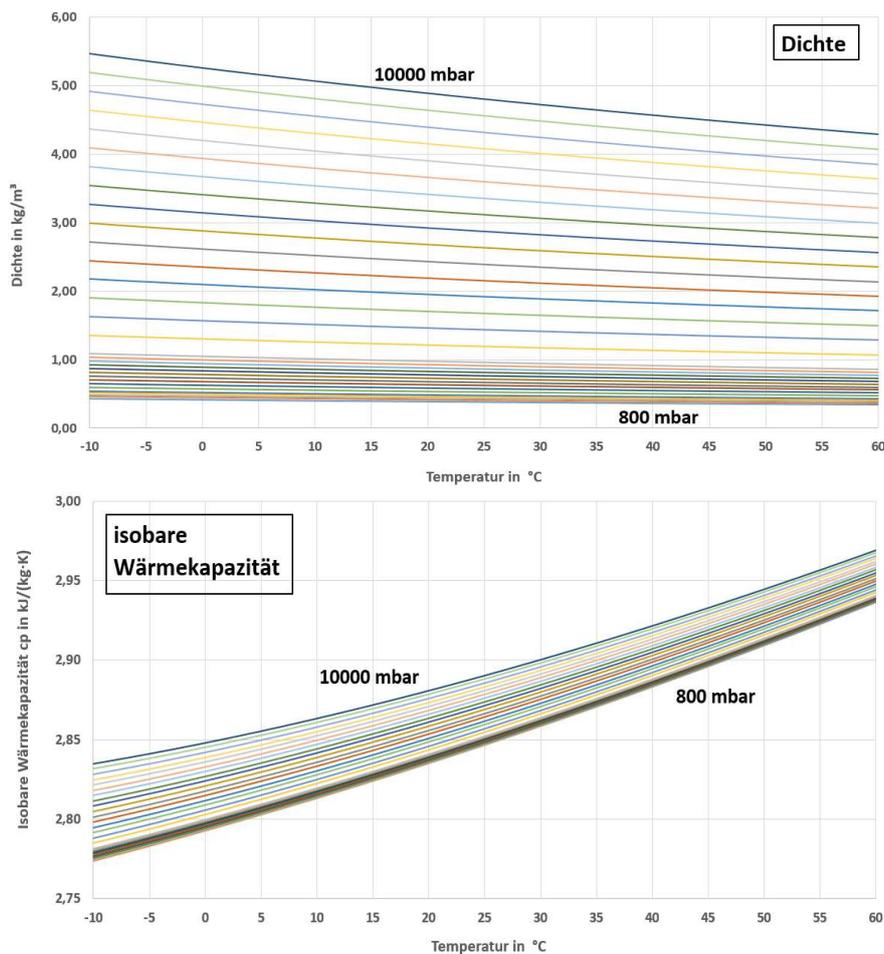


Abbildung 5-49: Dichte und isobare Wärmekapazität des Gemisches 70 % CH₄/30 % H₂ bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

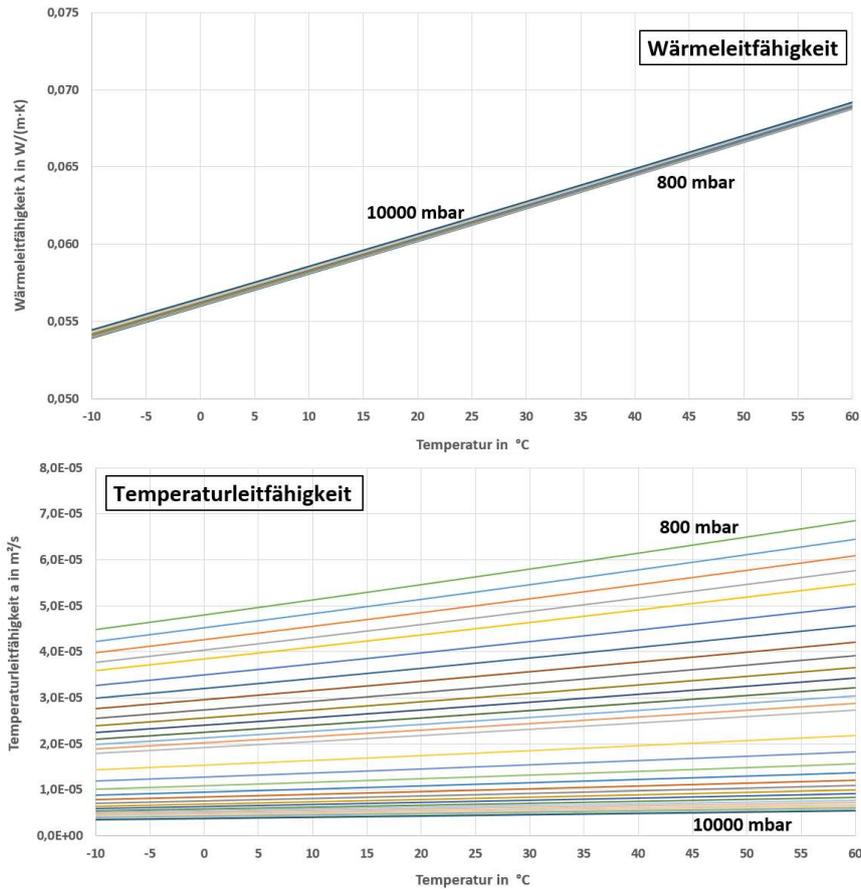


Abbildung 5-50: Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit des Gemisches 70 % CH₄/30 % H₂ bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Um den Einfluss von Wasserstoff im Brenngas auf die Gaseigenschaften zu verdeutlichen, sind in der nachfolgenden Abbildung 5-51 die Kennwerte Dichte, isobare Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit links für die Gasgemische mit 30 Vol.-% H₂-Zumischung zu Methan sowie rechts mit 70 Vol.-% H₂ zu Methan dargestellt. Für die Vergleichbarkeit wurden für jeden Kennwert die gleiche Achsenskalierung gewählt.

Wenn der Wasserstoffgehalt im Gasgemisch ansteigt, dann

- nimmt die Dichte ab, auch die Abhängigkeit von der Temperatur verringert sich
- steigt die isobare Wärmekapazität an
- steigt die Wärmeleitfähigkeit an, auch die Abhängigkeit von der Temperatur nimmt leicht zu
- die Temperaturleitfähigkeit und die Abhängigkeit von der Temperatur nehmen zu

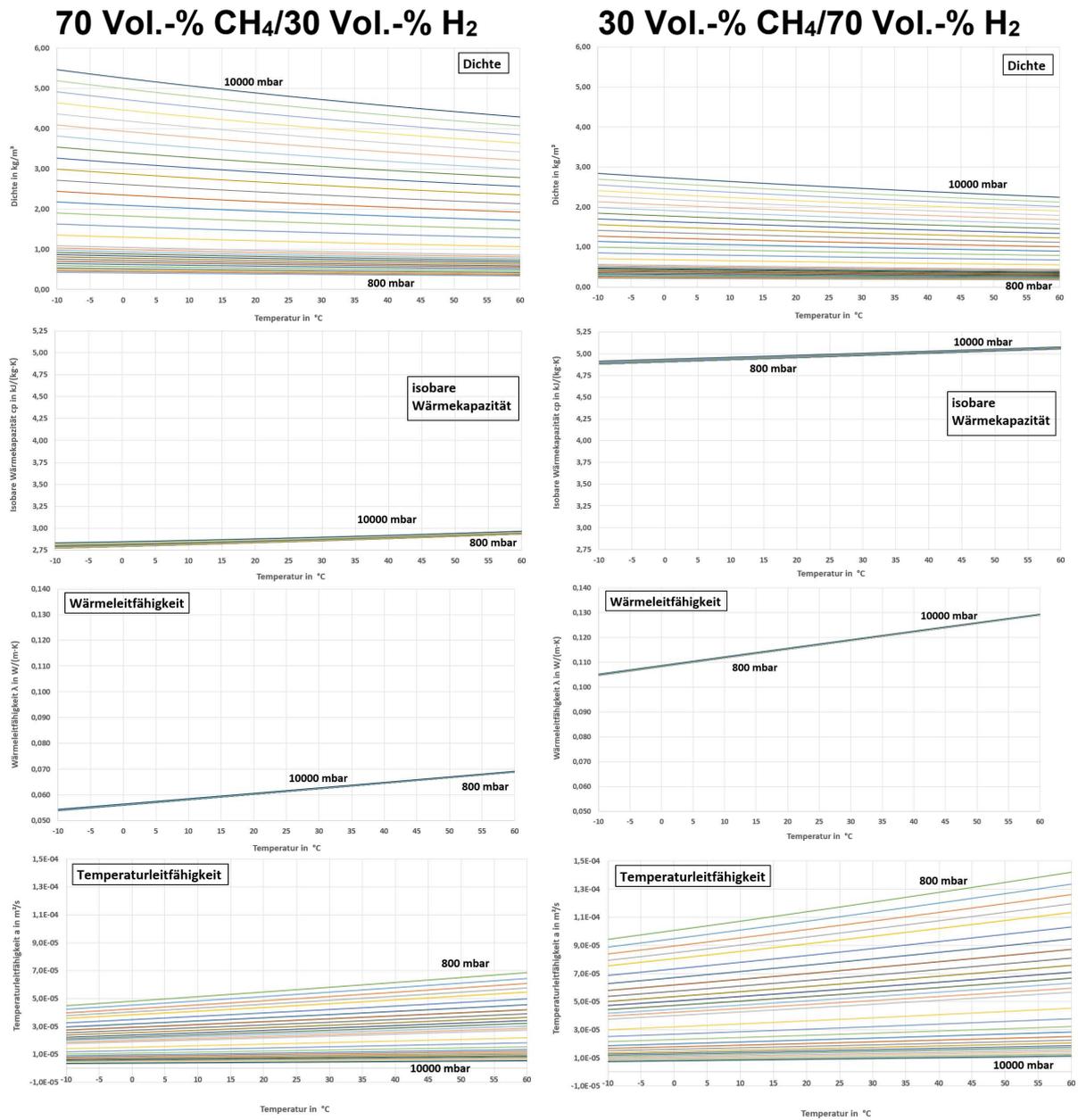


Abbildung 5-51: Dichte, isobare Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit der Gemische 70 % CH₄/30 % H₂ (links) und 30 % CH₄/70 % H₂ (rechts) bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Das Verhalten der Temperaturleitfähigkeit bei Methan, Wasserstoff und dem Gemisch aus 50 Vol.-% Methan/50 Vol.-% Wasserstoff ist in Abbildung 5-52 für die Temperaturen von -10°C bis 60 °C sowie für die Drücke 1, 2, 5 und 10 bar abgebildet. Auch in dieser Darstellung wird der Anstieg der Temperaturleitfähigkeit bei steigendem Wasserstoffgehalt im Gasgemisch deutlich. Auch die Abhängigkeiten von der Temperatur und des Drucks werden deutlich.

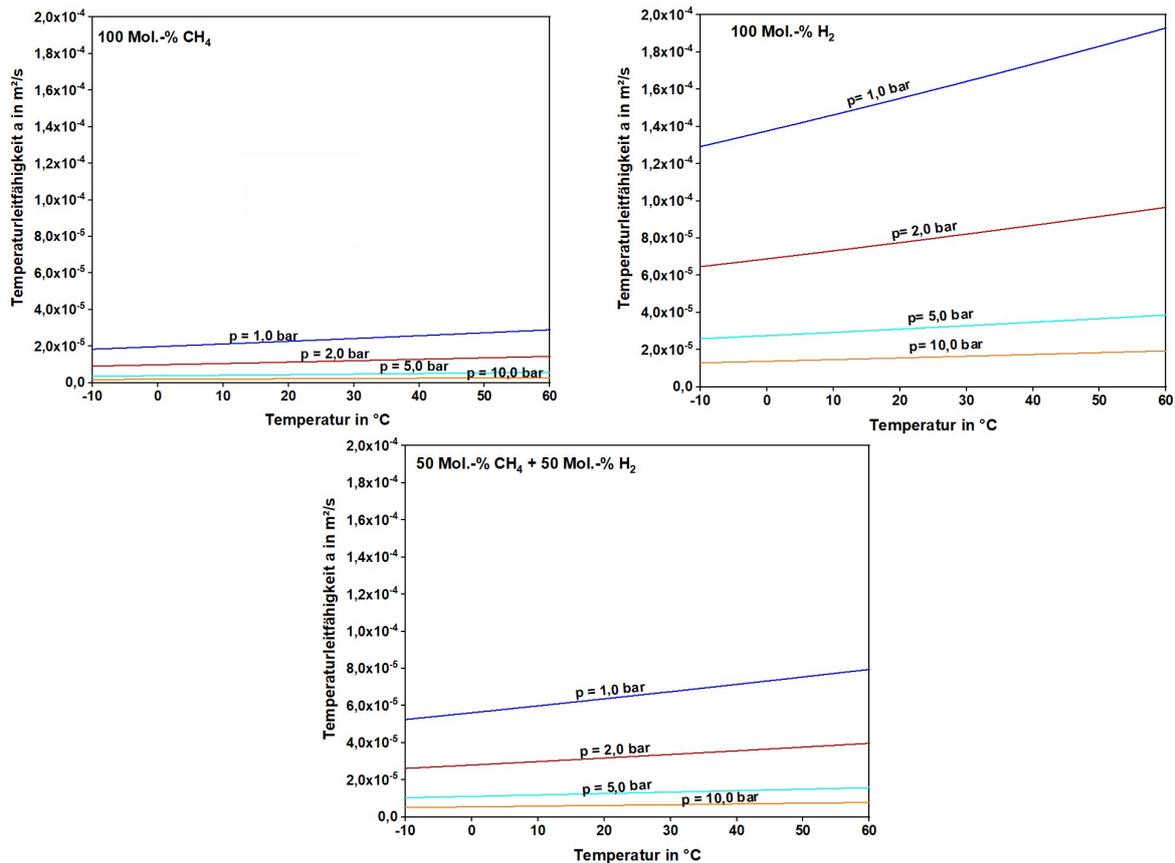


Abbildung 5-52: Temperaturleitfähigkeit von CH_4 , H_2 und dem Gemisch aus 50 Vol.-% CH_4 /50 Vol.-% H_2 bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Der Einfluss von H_2 und höheren Kohlenwasserstoffen auf Dichte, Brennwert und Temperaturleitfähigkeit wurde berechnet, um den Projektpartner Hahn-Schickard zur Entwicklung des Smart-Gas-Sensor zu unterstützen.

Befinden sich weitere höhere Kohlenwasserstoffe in Methan, so beeinflussen diese ebenfalls die Gaskennwerte. Die höheren Kohlenwasserstoffe bewirken sowohl einen Anstieg des Brennwertes als auch der Dichte, wohingegen die Temperaturleitfähigkeit sinkt. Diese Kennwerte verhalten sich genau entgegengesetzt im Hinblick auf die Zumischung von Wasserstoff zu Methan. Die Diagramme in Abbildung 5-53 verdeutlichen dieses Verhalten. Das obere Diagramm stellt die Kennwerte Dichte, Brennwert und Temperaturleitfähigkeit für die Zumischung von 0 – 10 Vol.-% Wasserstoff zu Methan dar. Wie bereits vorhergehend beschrieben sinken die Dichte und der Brennwert bei zunehmendem Wasserstoffgehalt in Methan, die Temperaturleitfähigkeit steigt.

Im unteren Diagramm sind die Verläufe dieser Kennwerte für Gasgemische aus Methan und 0 bis 10 Vol.-% Ethan (C_2H_6) aufgeführt. Dichte und Brennwert steigen mit zunehmendem Ethan-Anteil im Gasgemisch, die Temperaturleitfähigkeit sinkt deutlich. Diese gegenläufigen Reaktionen der Gaseigenschaften machen die Bestimmung der Gaskennwerte in einem Gasgemisch mit einem Korrelations-Verfahren schwieriger.

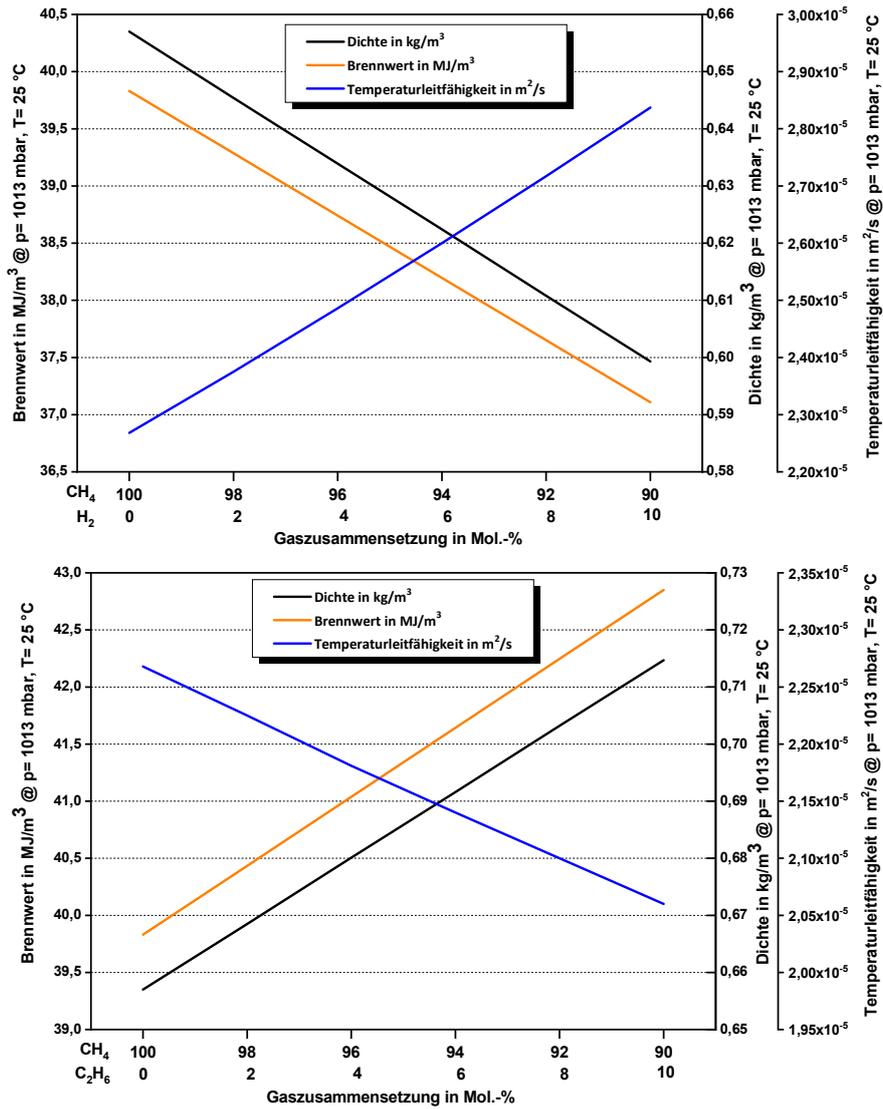


Abbildung 5-53: Verlauf von Dichte, Brennwert und Temperaturleitfähigkeit von CH₄/H₂-Gemischen (oben) und CH₄/C₂H₆-Gemischen (unten)

5.7.1 Vorschlag eines Berechnungsweges zur Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH₄+H₂-Mischungen

Für die Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH₄+H₂-Mischungen hat das GWI eine Möglichkeit zur korrelativen Berechnung dieser Kennwerte von Methan/Wasserstoffmischungen entwickelt. Für diese Versuche wurden Gasgemische bis zu 30 Vol.-% Wasserstoff zu Methan gemischt und zwar in Abstufungen von 2,5 %-Schritten. Mit diesen 12 Gemischen und dem Referenzgas 100 % Methan wurde der Brenngas-Sensor mit drei Temperaturen (20, 25, 31 °C) und jeweils 4 verschiedenen Drücken (1080, 1120, 1160, 1230 mbar) beaufschlagt und sämtliche Messwerte mit dem LabView-Programm erfasst. Für die tatsächliche Auswertung kamen die Phasenverschiebung D2 sowie die Amplitude D2_{USS} zur Anwendung. Die Messdaten sind in Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55 dargestellt. Die D1 und D1_{USS}-Werte waren aufgrund des geringeren Abstands des Sensordrahtes zum Heizer zu unregelmäßig.

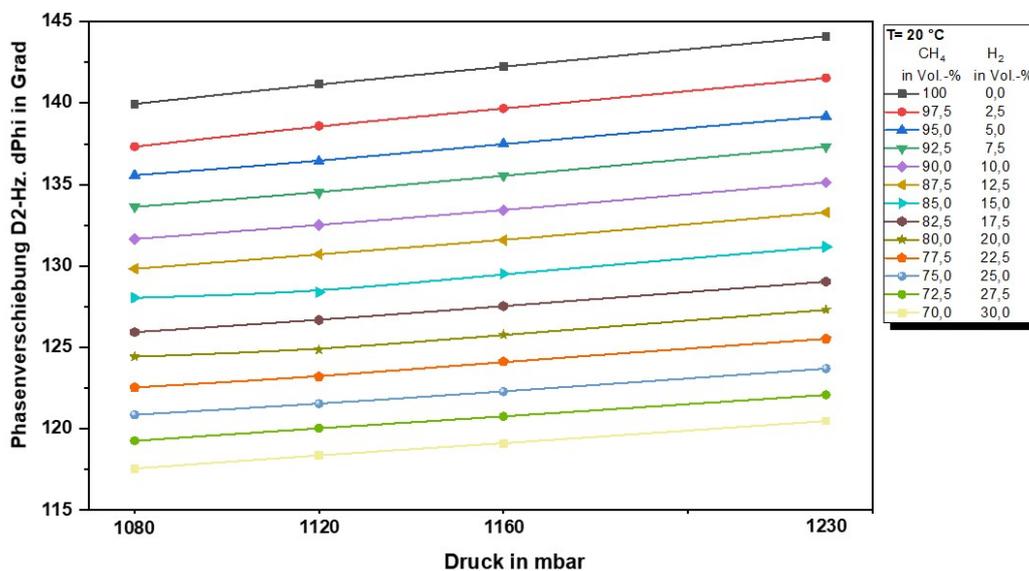


Abbildung 5-54: Phasenverschiebung D2 als Funktion des Drucks bei verschiedenen CH₄+H₂-Mischungen

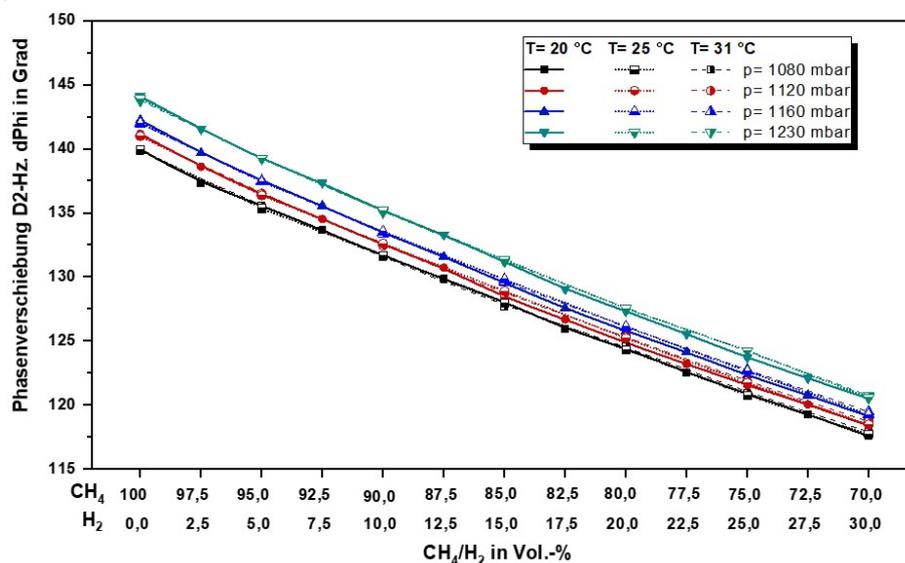


Abbildung 5-55: Phasenverschiebung D2 als Funktion der CH₄/H₂-Mischungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Das Gleiche gilt für die Auswertung der Amplitudensignale $D2_{USS}$, siehe Abbildung 5-56 und Abbildung 5-57.

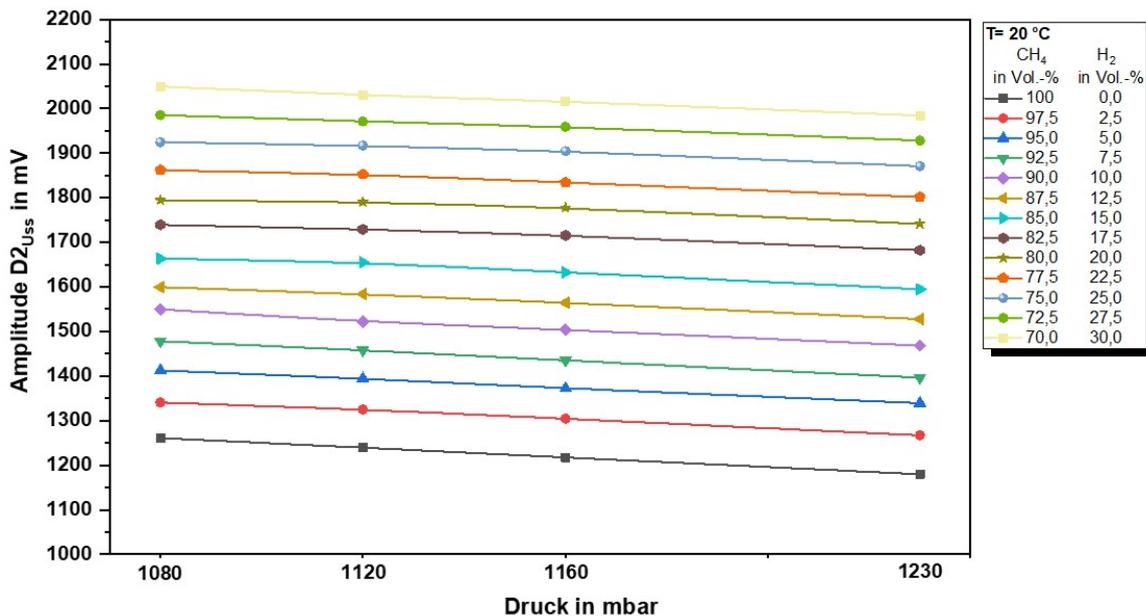


Abbildung 5-56: Amplituden-Signal $D2_{USS}$ als Funktion des Drucks bei verschiedenen CH_4/H_2 -Mischungen

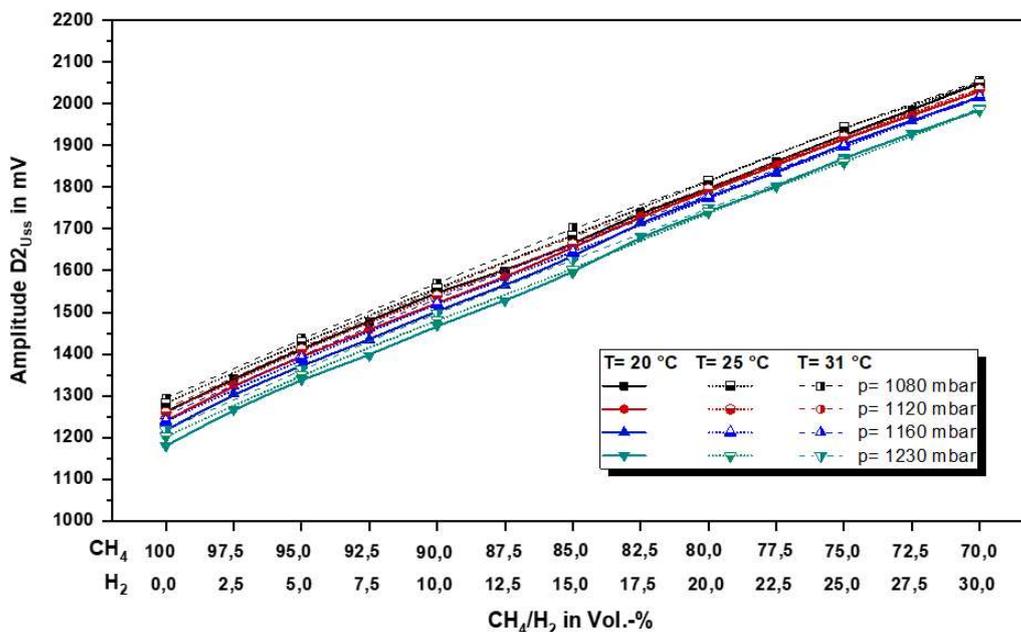


Abbildung 5-57: Amplituden-Signal $D2_{USS}$ als Funktion der CH_4/H_2 -Mischungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Für die Entwicklung eines Berechnungsweges zur Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH_4+H_2 -Mischungen bilden die $D2$ -Phasenverschiebungen sowie die $D2_{USS}$ -Messwertes des Sensors die Grundlage. Weiterhin ist es notwendig, ein Referenzgas zu Grunde zu legen. Hierfür wird Methan verwendet, da sämtliche Stoffeigenschaften bekannt sind. Es kann eine Korrelation unter Verwendung der gemittelten Messwerte der Phasenverschiebung $D2$ und $D2_{USS}$ bestimmt werden.

Für die Entwicklung der Korrelation sind folgende Schritte notwendig:

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

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

- Referenzgas: CH₄
- D_{2, Referenzgas} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): ist bekannt
- D_{2, Gas, Sensor} (p_B, T_B): Sensorsignal output
- D_{2, Gas, Sensor} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): wird berechnet
- p_B: Betriebsdruck im mbar
- T_B: Betriebstemperatur in °C

Die Vielzahl der D₂-Messwerte der Methan/Wasserstoffgemische wurden mit der oben angegebenen Formel D_{2, Gas, Sensor} bezogen auf den Referenzzustand berechnet. Mit GasCalc konnten ebenfalls die auf Referenzbedingungen bezogenen Brennwerte der verschiedenen Methan/Wasserstoffmischungen berechnet werden, (siehe linker Teil in Tabelle 5-14). Aus diesen Werten resultieren die auf das Referenzgas Methan normierten D_{2,n} -Werte und die normierten Brennwerte der Methan/Wasserstoffgemische, siehe rechter Teil der Tabelle 5-14.

Tabelle 5-14: Brennwerte und normierte Sensorsignale D_{2,n} von CH₄/H₂-Gemischen

| Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | D ₂ -Werte bezogen auf Normdruck und T=25 °C | Brennwert in MJ/m ³ bezogen auf Normdruck und T= 0°C/25°C | Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | Normierter D _{2,n} -Wert | Normierter Brennwert |
|------------------|-----------------------|---|--|------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 100,0 | 0,0 | 138,098 | 39,828 | 100,0 | 0,0 | 1,000 | 1,000 |
| 95,0 | 5,0 | 133,657 | 38,465 | 95,0 | 5,0 | 0,968 | 0,966 |
| 90,0 | 10,0 | 129,775 | 37,104 | 90,0 | 10,0 | 0,940 | 0,932 |
| 85,0 | 15,0 | 126,035 | 35,743 | 85,0 | 15,0 | 0,913 | 0,897 |
| 80,0 | 20,0 | 122,543 | 34,384 | 80,0 | 20,0 | 0,887 | 0,863 |
| 75,0 | 25,0 | 119,177 | 33,027 | 75,0 | 25,0 | 0,863 | 0,829 |
| 70,0 | 30,0 | 116,009 | 31,670 | 70,0 | 30,0 | 0,840 | 0,795 |

Ebenso wurden mit GasCalc die auf Normbedingungen bezogenen Dichten der verschiedenen Methan/Wasserstoffmischungen berechnet und mit den normierten D_{2,n} -Werten die normierten Normdichten ermittelt, angegeben in Tabelle 5-15.

Tabelle 5-15: Dichte und normierte Sensorsignale D_{2,n} von CH₄/H₂-Gemischen

| Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | D ₂ -Werte bezogen auf Normdruck und T=25 °C | Normdichte in kg/m ³ | Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | Normierter D _{2,n} -Wert | Normierte Dichte |
|------------------|-----------------------|---|---------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------|
| 100,0 | 0,0 | 138,098 | 0,7174 | 100,0 | 0,0 | 1,000 | 1,000 |
| 95,0 | 5,0 | 133,657 | 0,6859 | 95,0 | 5,0 | 0,968 | 0,956 |
| 90,0 | 10,0 | 129,775 | 0,6544 | 90,0 | 10,0 | 0,940 | 0,912 |
| 85,0 | 15,0 | 126,035 | 0,6229 | 85,0 | 15,0 | 0,913 | 0,868 |
| 80,0 | 20,0 | 122,543 | 0,5914 | 80,0 | 20,0 | 0,887 | 0,824 |
| 75,0 | 25,0 | 119,177 | 0,5599 | 75,0 | 25,0 | 0,863 | 0,780 |
| 70,0 | 30,0 | 116,009 | 0,5285 | 70,0 | 30,0 | 0,840 | 0,737 |

Anhand der Auftragung der normierten Sensor-Outputs $D_{2,n}$ als Funktion der jeweiligen normierten Brennwerte in Abbildung 5-58 sowie der normierten Dichten in Abbildung 5-59 ergeben sich die dargestellten Korrelationsfunktionen. Mit diesen Funktionen lassen sich die Brennwerte bzw. Dichten von Methan/Wasserstoffgemischen mit einem H_2 -Gehalt bis 30 Vol.-% aus dem $D_{2,n}$ Sensor-Output berechnen.

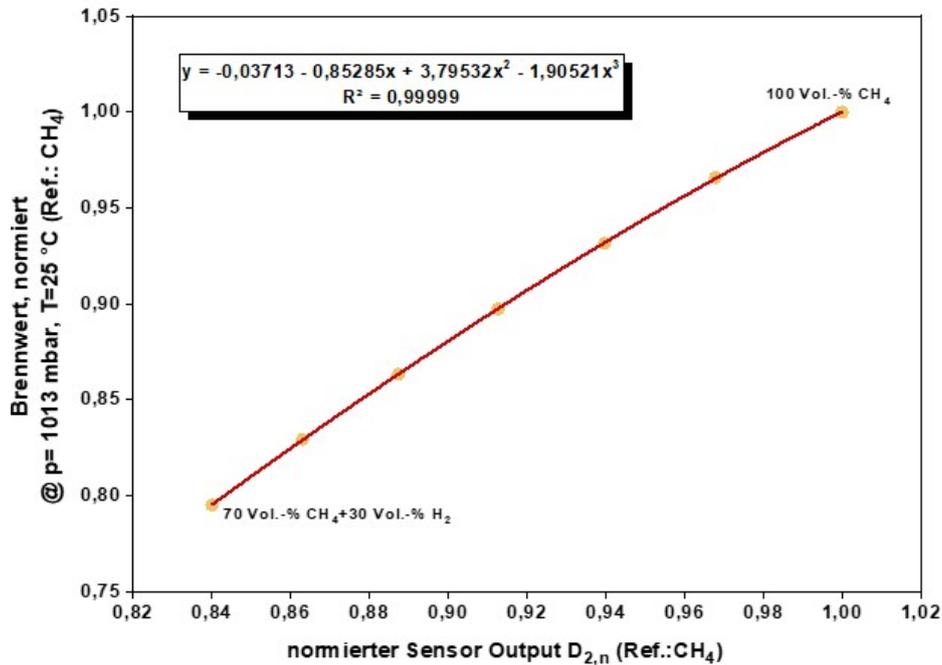


Abbildung 5-58: Bestimmung der Gleichung für den normierten Brennwert als Funktion der normierten Sensorsignale $D_{2,n}$ von CH_4/H_2 -Gemischen

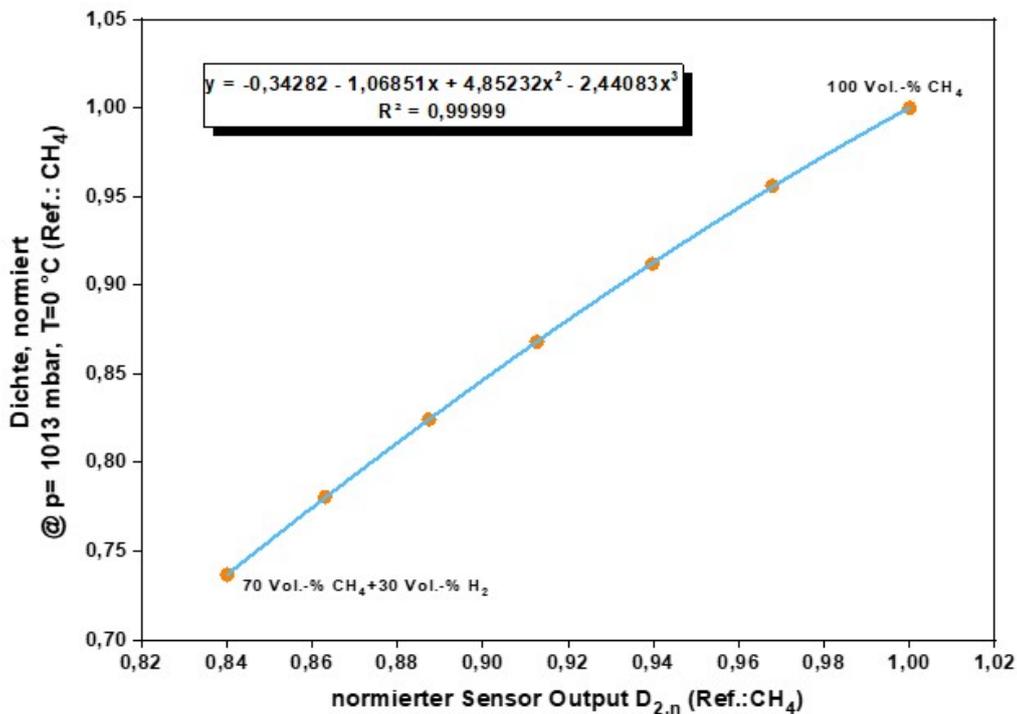


Abbildung 5-59: Bestimmung der Gleichung für die normierte Dichte als Funktion der normierten Sensorsignale $D_{2,n}$ von CH_4/H_2 -Gemischen

Nach der Bestimmung der Korrelationsfunktionen zur Berechnung des Brennwertes und der Dichte von CH₄/H₂-Gemischen als Funktion der normierten Sensorsignale D_{2,n} und der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der normierten Amplituden-Signale D_{2-USS,n} wurden die entsprechenden Gleichungen in das LabView-Programm des Brenngas-Sensors implementiert.

Nach der Implementierung der Korrelationsfunktionen wurden die Messungen mit CH₄/H₂-Gemischen bis zu einem H₂-Gehalt von 30 Vol.-% bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Als Beispiel sind die Gaskennwerte für das Gemisch 90 Vol.-% Methan/10 Vol.-% Wasserstoff als Funktion der Brenngas-Sensorsignale in Abbildung 5-60 dargestellt.

Der dargestellte Mindestluftbedarf wurde als Funktion des Brennwertes des CH₄/H₂-Gemisches berechnet.

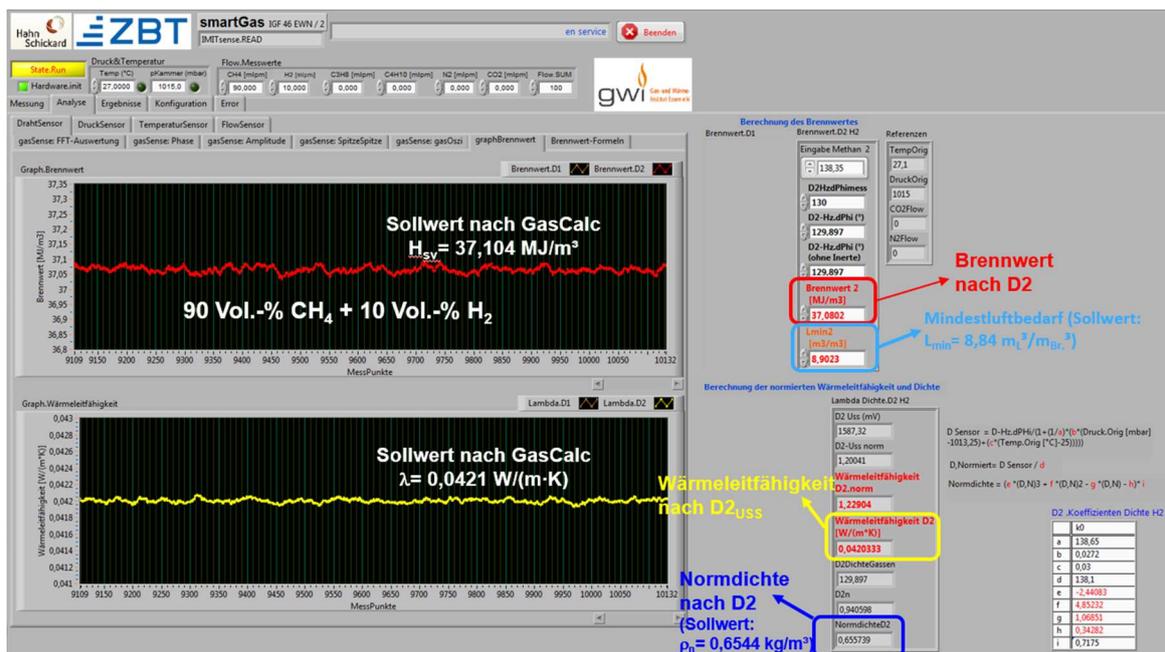


Abbildung 5-60: Oberfläche im Lab-View-Programm für die Berechnung der Gaskennwerte von CH₄/H₂-Gemischen

Abbildung 5-61 stellt die Abweichung zwischen den aus der Phasenverschiebung D2 korrelierten Brennwertes und Dichten und den mit GasCalc berechneten Werten dar. Die Daten gelten für CH₄/H₂-Gemische bis 30 Vol.-% H₂. Die Abweichungen der Brennwertes befinden sich in einem Bereich von ± 1 %, bei der Dichte liegt die Abweichung zwischen ± 1,5 %. Erkennbar ist eine zunehmende Abweichung mit steigendem Wasserstoffgehalt.

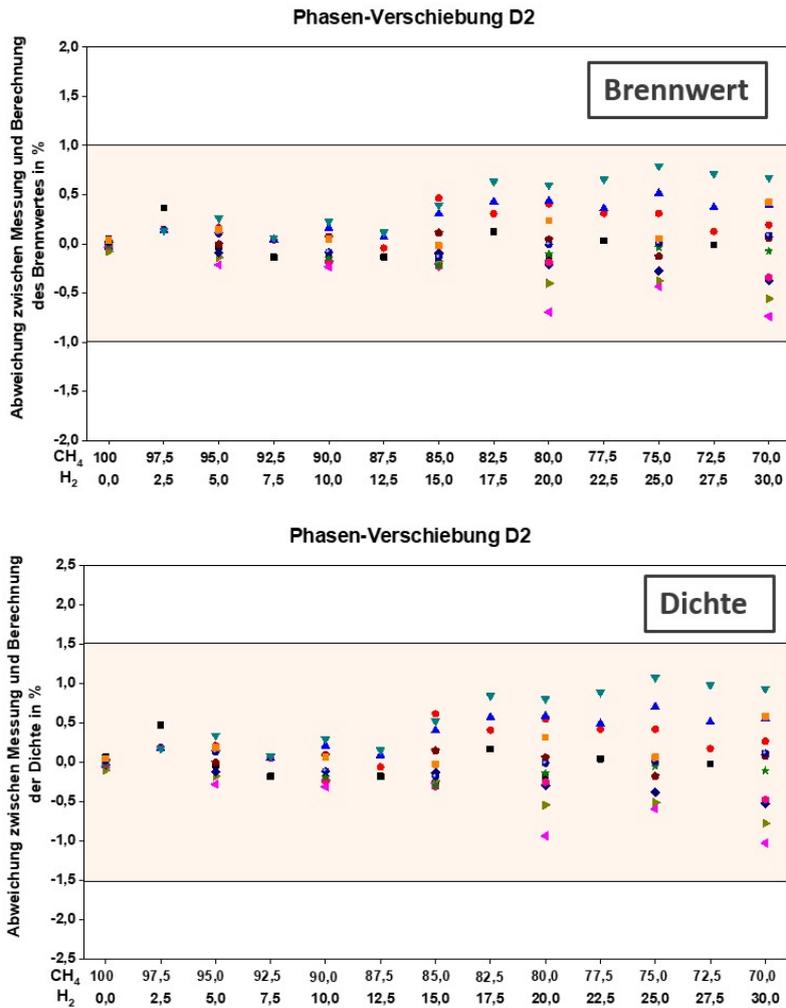


Abbildung 5-61: Brennwert und Dichte von CH₄/H₂-Gemischen, Abweichung zwischen Messung (D2,n) und Berechnung (GasCalc)

Mithilfe der aus den normierten Sensorsignalen $D_{2,n}$ bestimmten H_s - und ρ_{Gas} -Werte lässt sich der Wobbe-Index berechnen.

Die Abweichung zwischen den aus den korrelierten Brennwerten und Dichten und den mit GasCalc berechneten Wobbe-Indizes verdeutlicht Abbildung 5-62. Sie beträgt für sämtliche Methan/Wasserstoffgemische weniger als 0,5 % mit leicht ansteigender Tendenz mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im Methan.

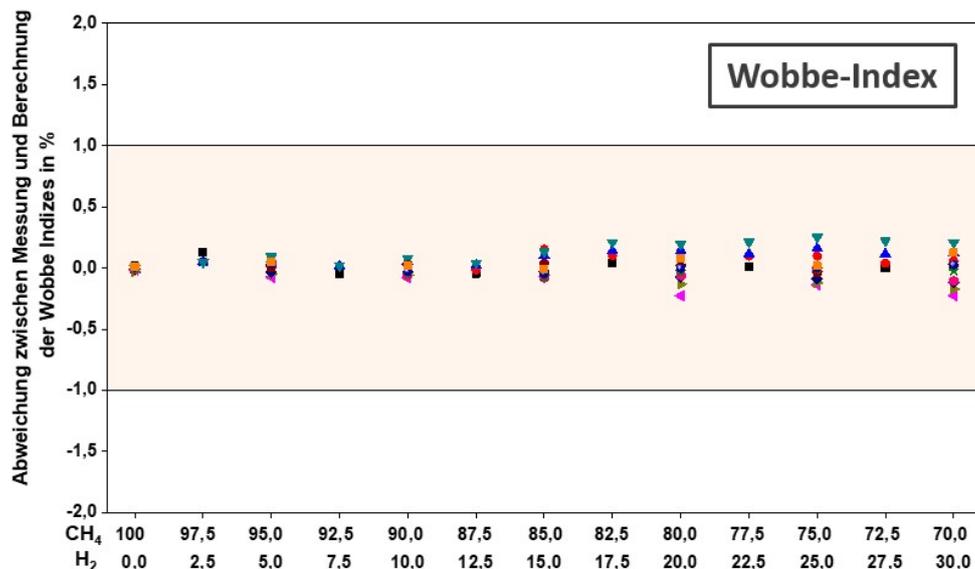


Abbildung 5-62: Wobbe-Indizes von CH₄/H₂-Gemischen, Abweichung zwischen Messung f (H_{sv}, p_{Gas}) und Berechnung (GasCalc)

Die Entwicklung der Korrelationsfunktionen für die Wärmeleitfähigkeit von Methan/Wasserstoffgemischen bis zu einem H₂-Gehalt von 30 Vol.-% beruht auf einer umfangreichen Datenanalyse der Amplituden-Signale D_{2-USS} des Sensors. Unter Verwendung der gemittelten Messwerte des Amplituden-Signals D_{2-USS} werden die Werte zunächst auf den Referenzzustand von p= 1013 mbar und T= 25 °C berechnet:

$$D_{2-USS, Gas, Sensor} (p = 1013 \text{ mbar}, T = 25 \text{ °C}) = D_{2-USS} (p_B, T_B) + (0,538 * (p_B - p_N)) + (4,66 * (T_{25 \text{ °C}} - T_B))$$

- D_{2-USS} (p_B, T_B): Amplituden – Signal output
- p_B: Betriebsdruck im mbar
- T_B: Betriebstemperatur in °C
- D_{2-USS} (p = 1013 mbar, T = 25 °C): wird berechnet

Die Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Methan/Wasserstoffgemische werden mit der Software GasCalc ebenfalls für die Referenzbedingungen berechnet, siehe linker Teil in Tabelle 5-16. Mit Hilfe des Referenzgases Methan wird die Wärmeleitfähigkeit normiert und für die anderen Gasgemische bestimmt. Damit lassen sich die D_{2-USS}-Werte der Methan/Wasserstoffgemische ebenfalls normieren, (rechter Teil in Tabelle 5-16).

Tabelle 5-16: Wärmeleitfähigkeit und normierte Sensorsignale D_{2,USS,n} von CH₄/H₂-Gemischen

| Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | D _{2,USS} -Werte bezogen auf Normdruck und T=25 °C | Wärmeleitfähigkeit in W/(m K) bezogen auf Normdruck und T=25 °C | Methan in Vol.-% | Wasserstoff in Vol.-% | Normierter D _{2,USS,n} -Wert | Normierte Wärmeleitfähigkeit |
|------------------|-----------------------|---|---|------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 100,0 | 0,0 | 1318,00 | 0,03394 | 100,0 | 0,0 | 1,0000 | 1,0000 |
| 95,0 | 5,0 | 1460,66 | 0,03791 | 95,0 | 5,0 | 1,1082 | 1,1170 |
| 90,0 | 10,0 | 1592,71 | 0,04209 | 90,0 | 10,0 | 1,2084 | 1,2401 |
| 85,0 | 15,0 | 1723,10 | 0,04649 | 85,0 | 15,0 | 1,3074 | 1,3699 |
| 80,0 | 20,0 | 1851,46 | 0,05115 | 80,0 | 20,0 | 1,4048 | 1,5070 |
| 75,0 | 25,0 | 1975,27 | 0,05606 | 75,0 | 25,0 | 1,4987 | 1,6518 |
| 70,0 | 30,0 | 2089,46 | 0,06126 | 70,0 | 30,0 | 1,5853 | 1,8051 |

Aus der normierten Wärmeleitfähigkeit und dem normierten Sensorsignal $D_{2,Uss,n}$ der CH_4/H_2 -Gemische kann die Korrelationsfunktion bestimmt werden, dargestellt in Abbildung 5-63.

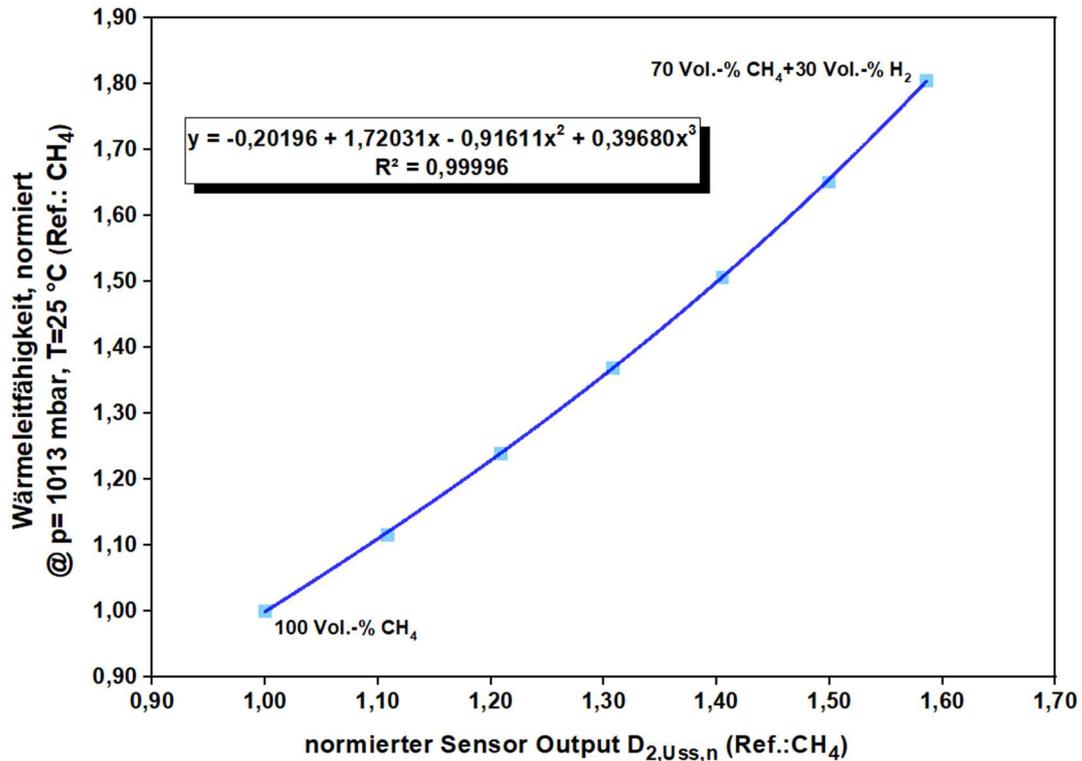


Abbildung 5-63: Bestimmung der Gleichung für die normierte Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Sensorsignals $D_{2,Uss,n}$ von CH_4/H_2 -Gemischen

Die Genauigkeit der Korrelationsfunktion wurde überprüft, indem die Abweichung zwischen den aus den gemessenen $D_{2,Uss}$ und daraus korrelierten Wärmeleitfähigkeiten und den mit GasCalc berechneten Wärmeleitfähigkeiten berechnet wurde. Die Gegenüberstellung veranschaulicht Abbildung 5-64.

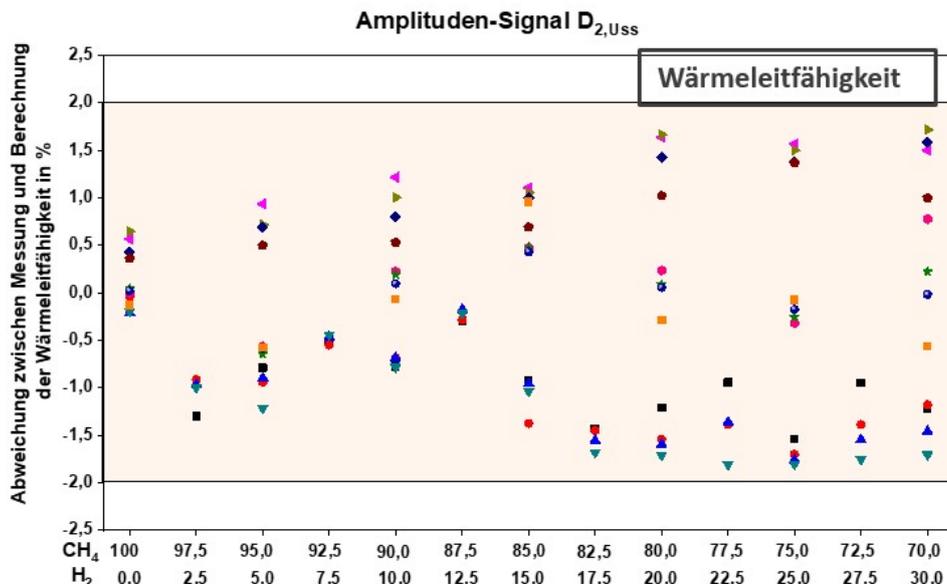


Abbildung 5-64: Wärmeleitfähigkeit von CH_4/H_2 -Gemischen, Abweichung zwischen Messung ($D_{2,Uss}$) und Berechnung (GasCalc)

5.8 Test-Versuche mit dem SmartGas-Sensor

Der SmartGas-Sensor, dargestellt in Abbildung 5-65, wurde mit folgenden Gasen bei Volumenströmen von 1 l/min bis 5 l/min bei 1,0 bar und ca. 25 °C getestet:

- CO₂
- LNG2
- Libyen
- Konditioniertes Biogas
- Erdgas H Nordsee
- Aufbereitetes Biogas
- Methan
- CH₄ + 10 Vol.-% H₂
- CH₄ + 30 Vol.-% H₂
- CH₄ + 50 Vol.-% H₂
- H₂

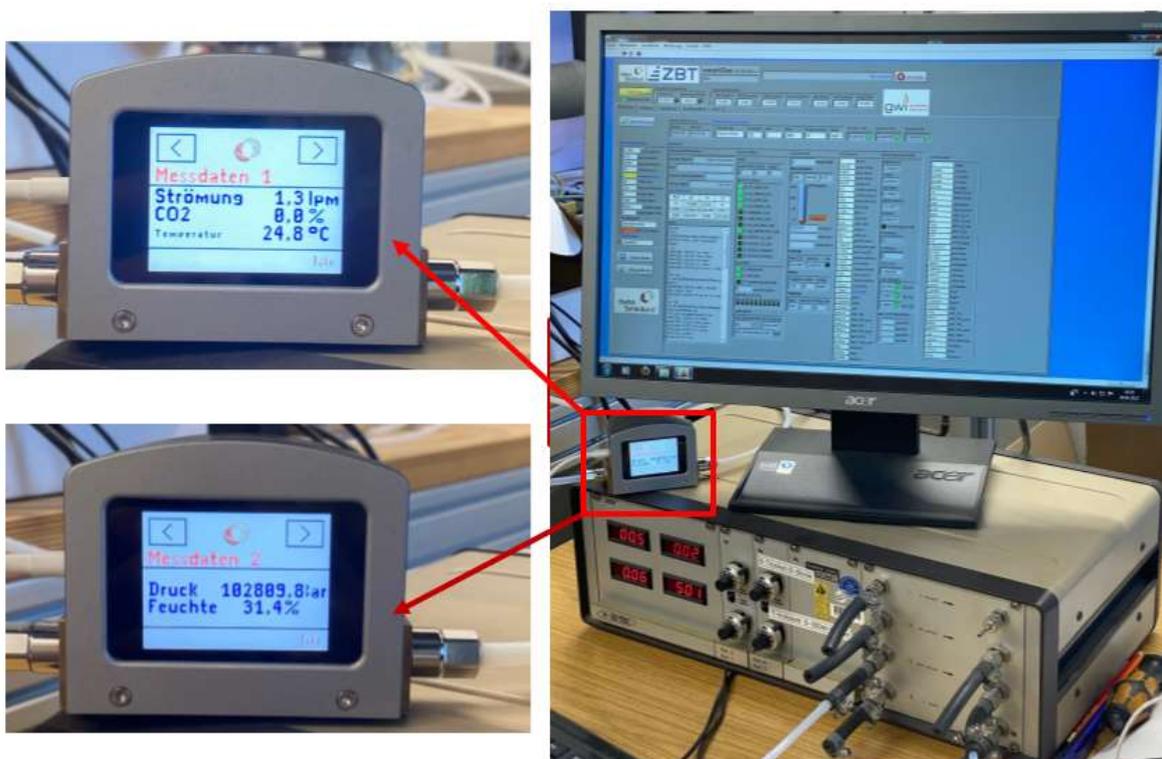


Abbildung 5-65: SmartGas Sensor

Aus der Vielzahl der Messdaten des SmartGas-Sensors konnten aus den Phasenverschiebungen D1 und D2, der Summe aus D1 + D2, dem Phasenquotient D1/D2 sowie aus den Amplitudenwerten D1_{USS} und D2_{USS} oder auch der Amplitudensumme D1_{USS} + D2_{USS} Funktionen für die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte und die Wärmekapazität für die Bedingungen 1,0 bar und 25 °C entwickelt werden.

Die nachfolgend dargestellten Abhängigkeiten und Gleichungen zeigen die Möglichkeiten auf, aus den verschiedenen Sensormesswerten Gaskennwerte zu bestimmen.

5.8.1 Temperaturleitfähigkeit

Aus der Summe der Phasenverschiebungen D1 und D2 der verschiedenen getesteten Gase, aufgetragen über die Temperaturleitfähigkeiten der Gase, ergibt sich die im oberen Teil der Abbildung 5-66 angegebene Gleichung. Mit dem Referenzgas Methan sowie der mit GasCalc für die verschiedenen Gaszusammensetzungen berechneten Temperaturleitfähigkeiten können diese normiert und die in Abbildung 5-66 unten aufgeführte Gleichung erstellt werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Temperaturleitfähigkeit eines Gases zu berechnen.

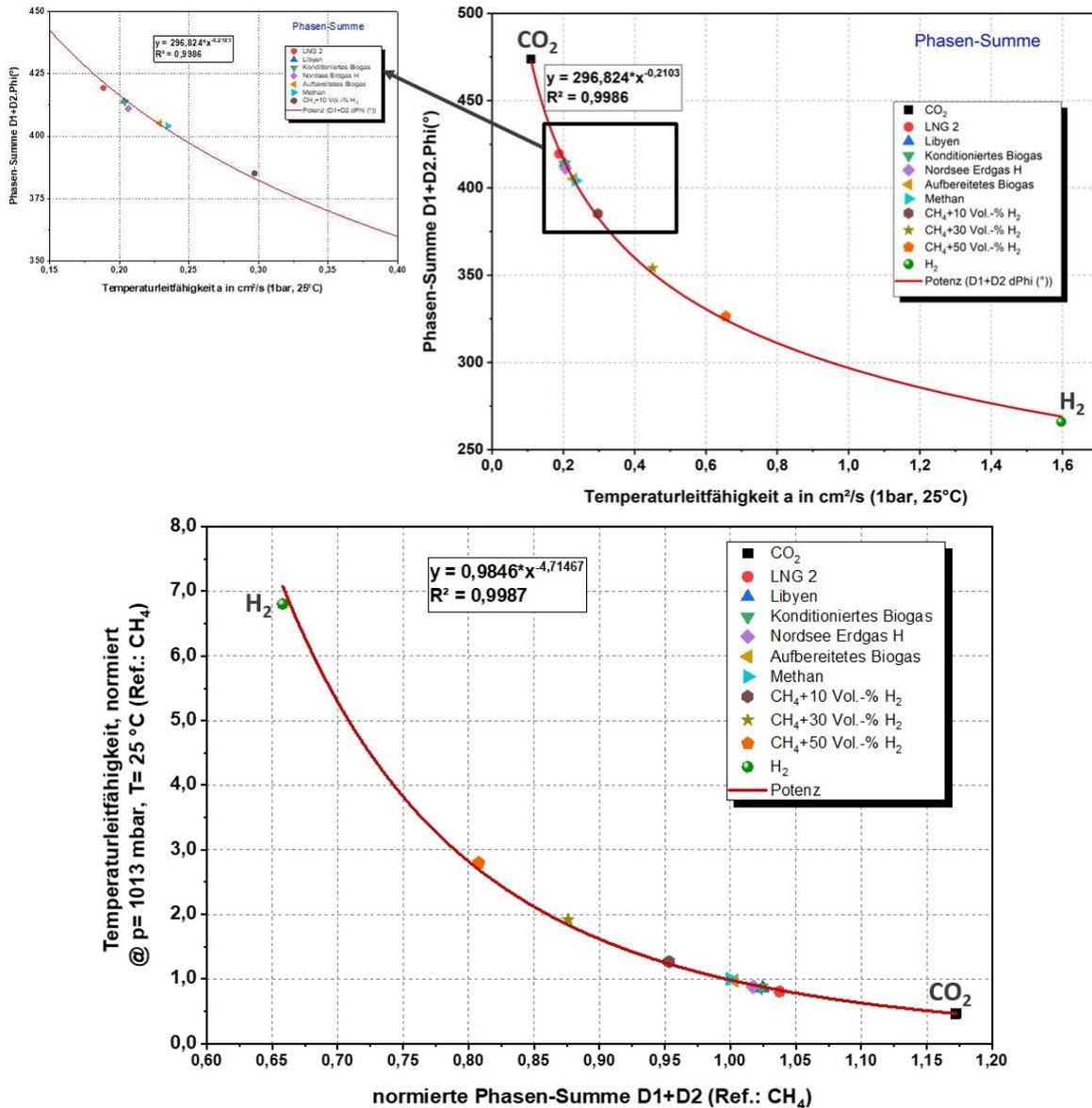


Abbildung 5-66: oben: Phasen-Summe der Sensorsignale D1+D2 über die Temperaturleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Temperaturleitfähigkeit als Funktion der normierten Phasen-Summe D1+D2

Weiterhin eignet sich auch der Phasen-Quotient $(D1/D2)^{32}$ (Abbildung 5-67) sowie auch die Gleichungen aus der Summe der Amplitudenwerte $D1_{USS} + D2_{USS}$ oder auch aus dem Produkt der Amplitudenwerte $D1_{USS} \cdot D2_{USS}$, dargestellt in Abbildung 5-68.

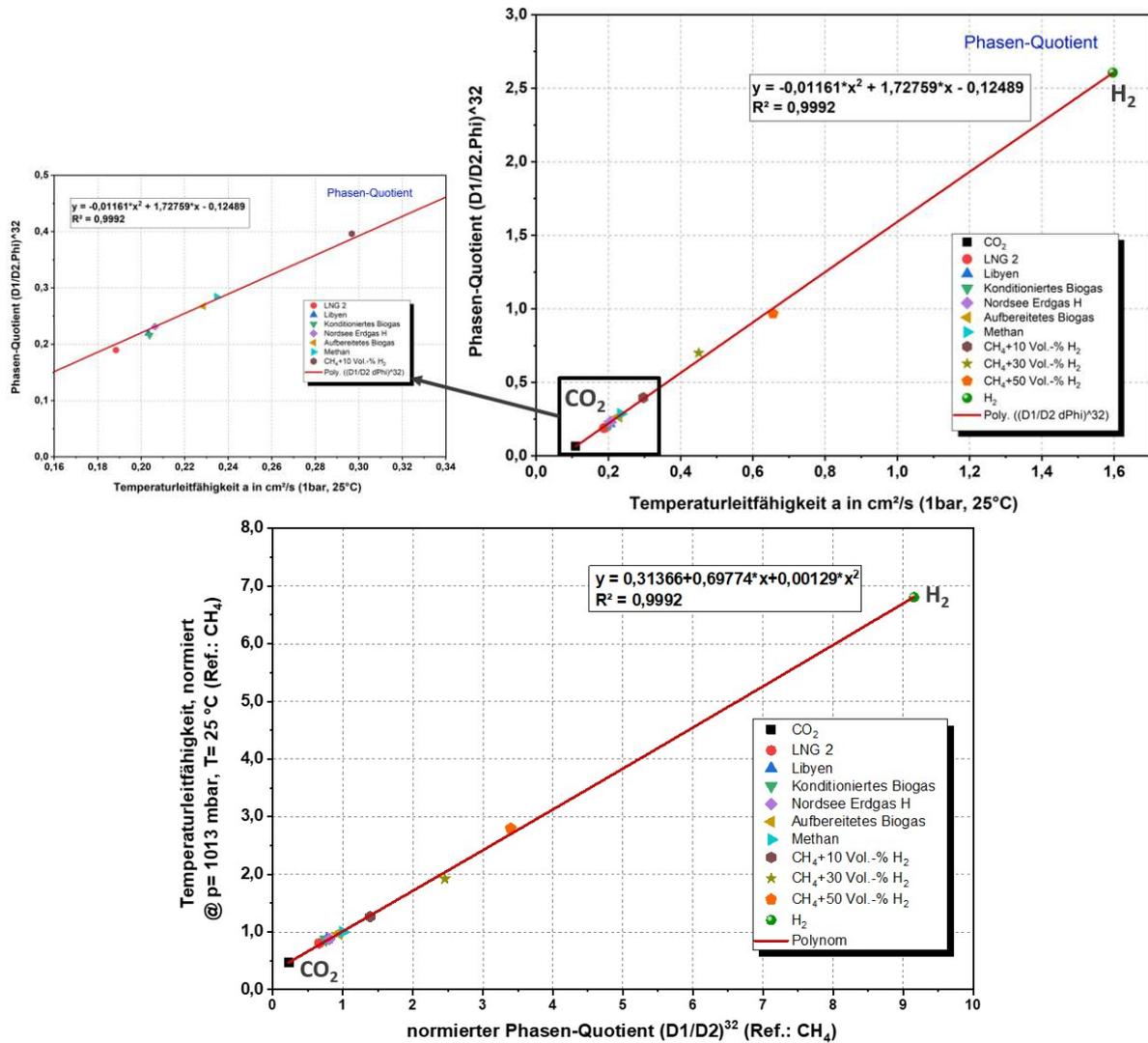


Abbildung 5-67: oben: Phasen-Quotient $((D1/D2)^{32})$ der Sensorsignale über die Temperaturleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Temperaturleitfähigkeit als Funktion des normierten Phasen-Quotienten $(D1/D2)^{32}$

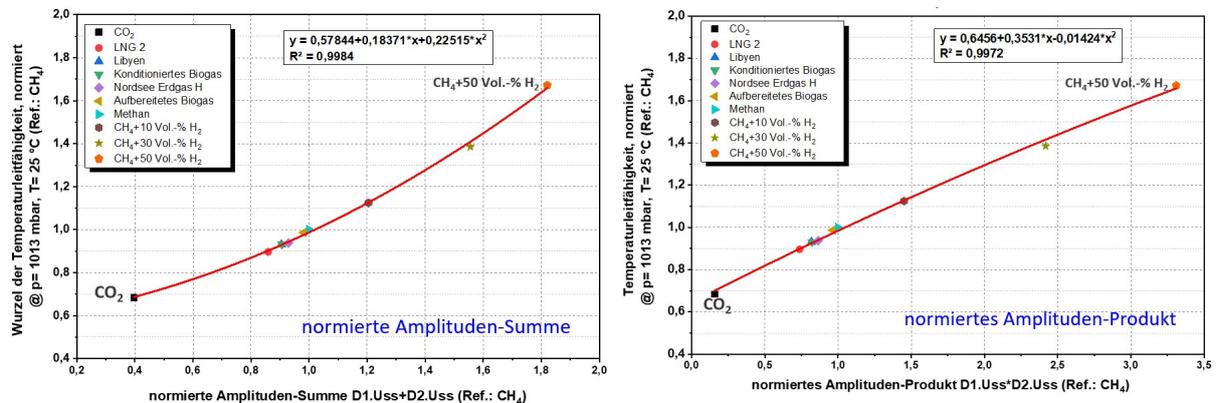


Abbildung 5-68: links: Gleichung für die normierte Wurzel der Temperaturleitfähigkeit als Funktion der normierten Amplituden-Summe; rechts: Gleichung für das normierte Amplituden-Produkt $D1.Uss \cdot D2.Uss$ als Funktion der normierten Temperaturleitfähigkeit

5.8.2 Brennwert und Mindestluftbedarf

In Abbildung 5-69 sind die Gleichungen für die normierten Brennwerte und in und Abbildung 5-70 die normierten Mindestluftbedarfe als Funktion der normierten Phasen-Summe (D1+D2) und des normierten Phasen-Quotienten ((D1/D2)³²) für verschiedene Gaszusammensetzungen dargestellt. Bei der Normierung der Werte wurde Methan als Referenzgas eingesetzt.

Aufgrund des höheren CO₂-Anteils im aufbereiteten Biogas und höheren C₂H₆-Anteils im LNG lagen die Messwerte von beiden Gasen nicht auf der Regressionslinie für die Bestimmung des Brennwertes und des Mindestluftbedarfes.

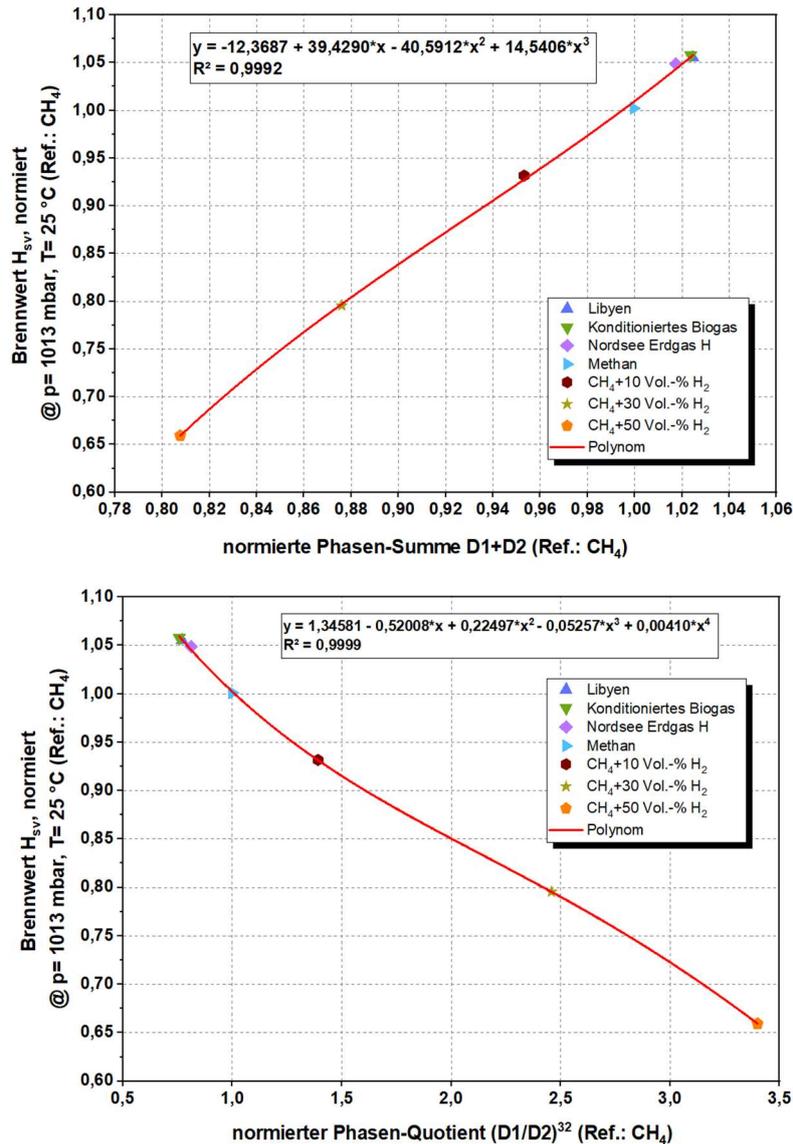


Abbildung 5-69: oben: Gleichung für den normierten Brennwert als Funktion der normierten Phasen-Summe D1+D2; unten: Gleichung für den normierten Brennwert als Funktion des normierten Phasen-Quotienten (D1/D2)³²

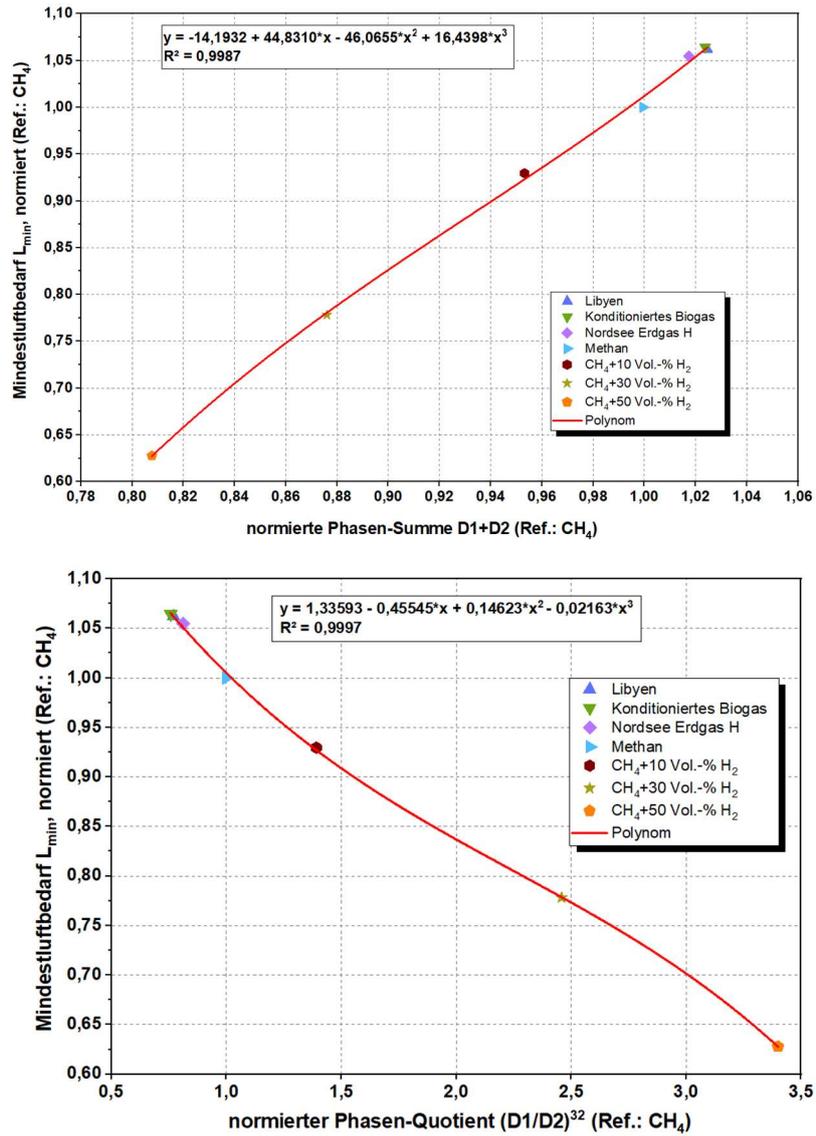


Abbildung 5-70: oben: Gleichung für den normierten Mindestluftbedarf L_{\min} als Funktion der normierten Phasen-Summe D1+D2; unten: Gleichung für den normierten Mindestluftbedarf L_{\min} als Funktion des normierten Phasen-Quotienten $(D1/D2)^{3/2}$

5.8.3 Wärmeleitfähigkeit

In den nachfolgenden Diagrammen (Abbildung 5-71 bis Abbildung 5-74) werden mehrere mögliche Korrelationsfunktionen für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit der Testgase und wasserstoffhaltigen Gase aufgezeigt. Dafür eignen sich verschiedene Signale des Sensors. Um zu beurteilen, welche Korrelation sich am besten eignet, müssen Messungen zur Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Gasen erfolgen. Diese waren in dem frühen Entwicklungsstadium des Sensors noch nicht zielführend.

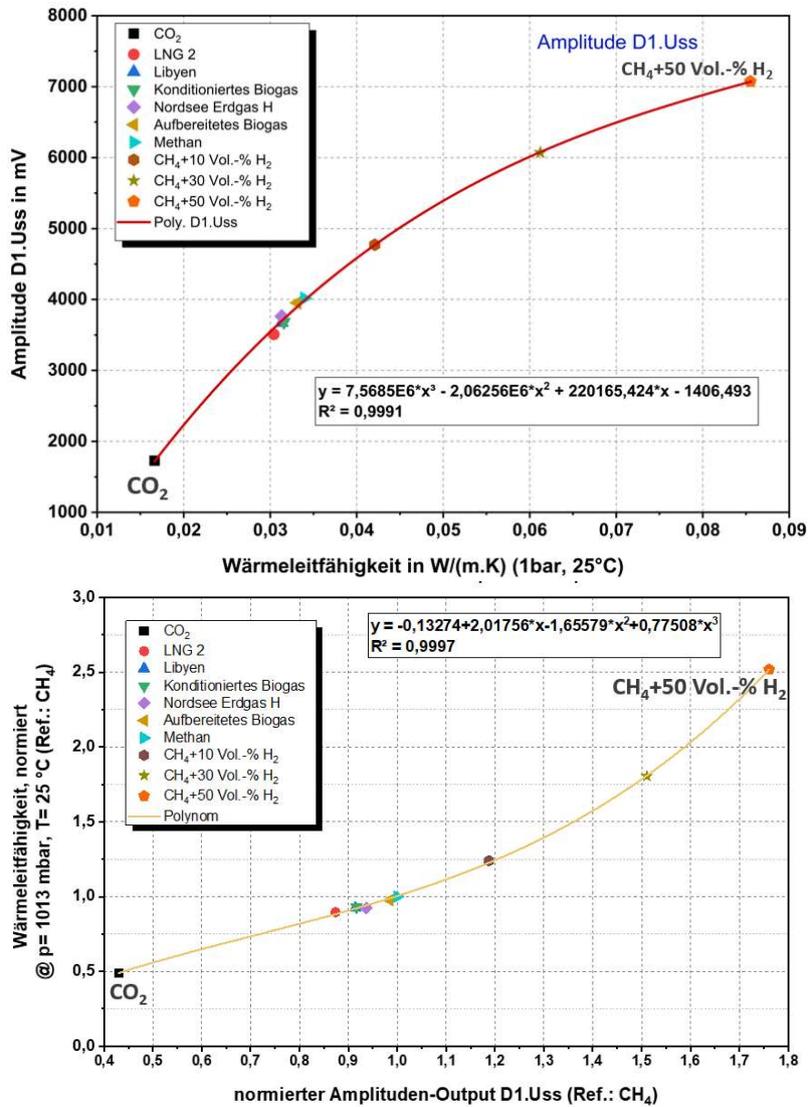


Abbildung 5-71: oben: Sensor-Signale der Amplitude D1.Uss über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Amplituden-Signals D1.Uss

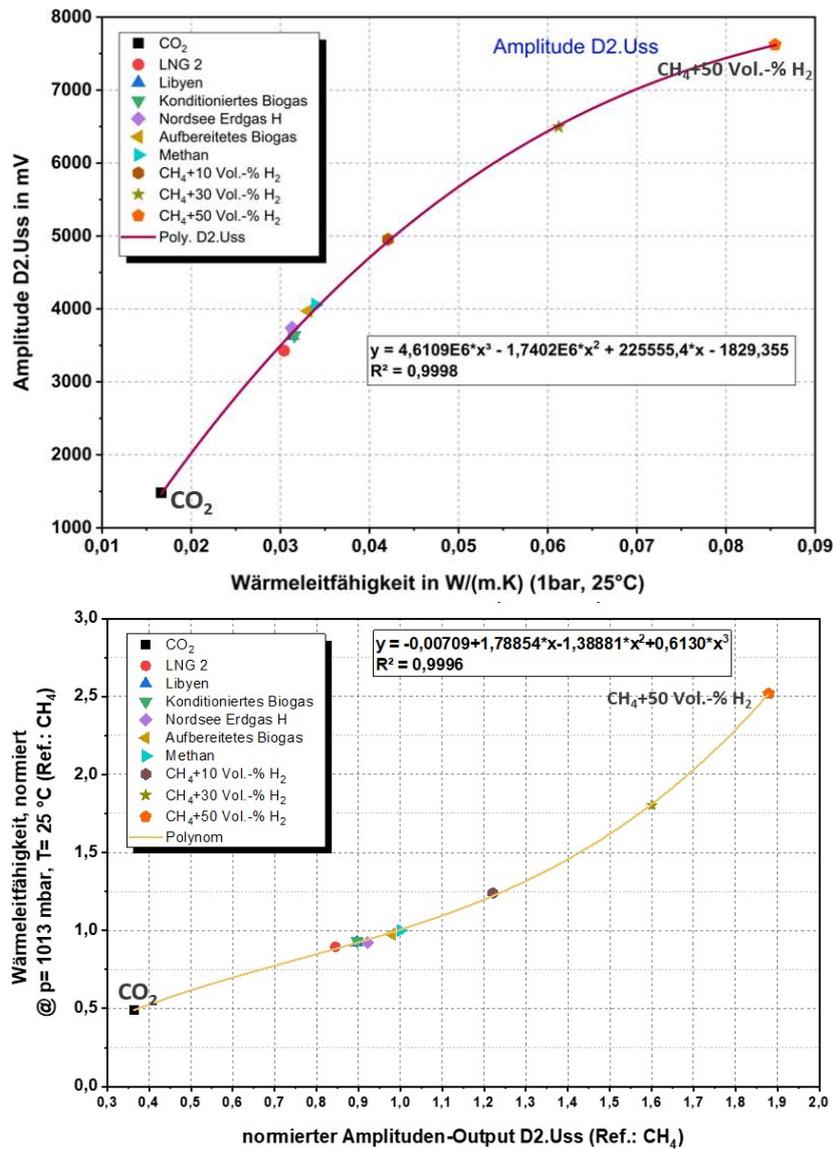


Abbildung 5-72: oben: Sensor-Signale der Amplitude D2.Uss über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Wärmeleitfähigkeit als Funktion des normierten Amplituden-Signals D2.Uss

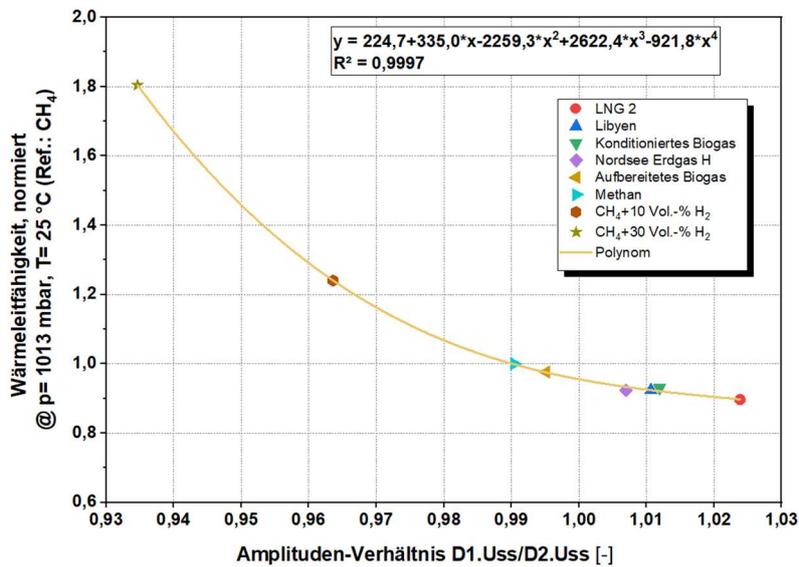
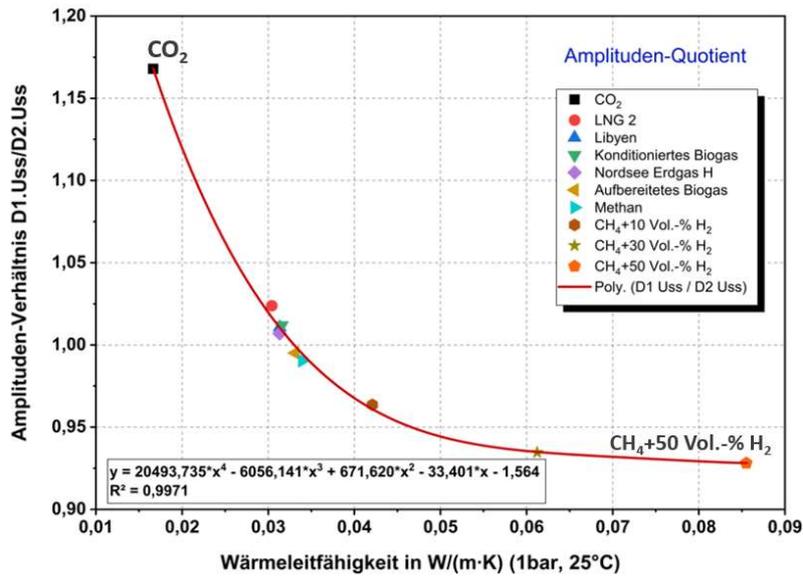


Abbildung 5-73: oben: Amplituden-Quotient D1.Uss/D2.Uss über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Wärmeleitfähigkeit als Funktion des Amplituden-Quotienten D1.Uss/D2.Uss; ohne Komponenten CO₂ und 50/50 Vol.-% CH₄/H₂

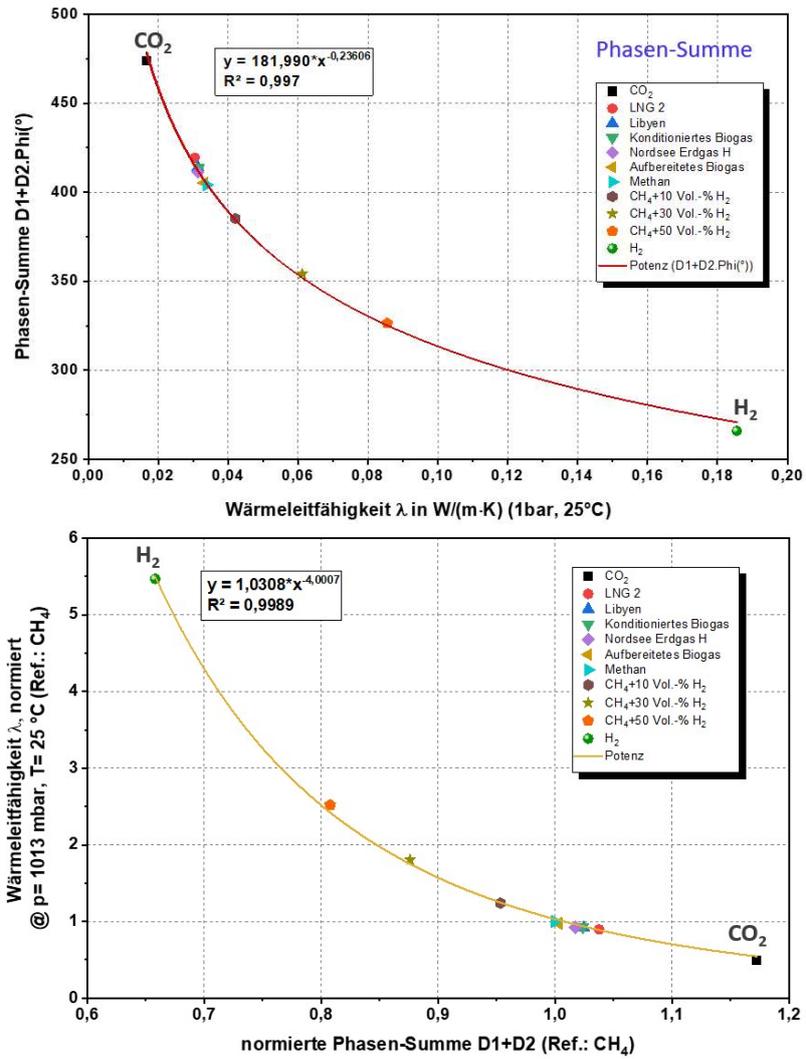


Abbildung 5-74: oben: Phasensumme D1 + D2 über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase; unten: Gleichung für die normierte Wärmeleitfähigkeit als Funktion der normierten Phasensumme D1 + D2

5.8.4 Dichte

Um die Dichte der Testgase und wasserstoffhaltiger Gase mit dem SmartGas-Sensor korrelativ zu ermitteln, können die Amplitudensignale $D1_{USS}$, $D2_{USS}$ und der Amplituden-Quotient $D1_{USS}/D2_{USS}$ verwendet werden. Weiterhin eignet sich als Korrelation auch der Phasen-Quotient $(D1/D2)^{12}$. Die Funktion wurde jedoch nur mit einem 10 Vol.-% H_2 Anteil in Methan erstellt. Die Abbildung 5-75 bis Abbildung 5-78 zeigen die verschiedenen möglichen Funktionen.

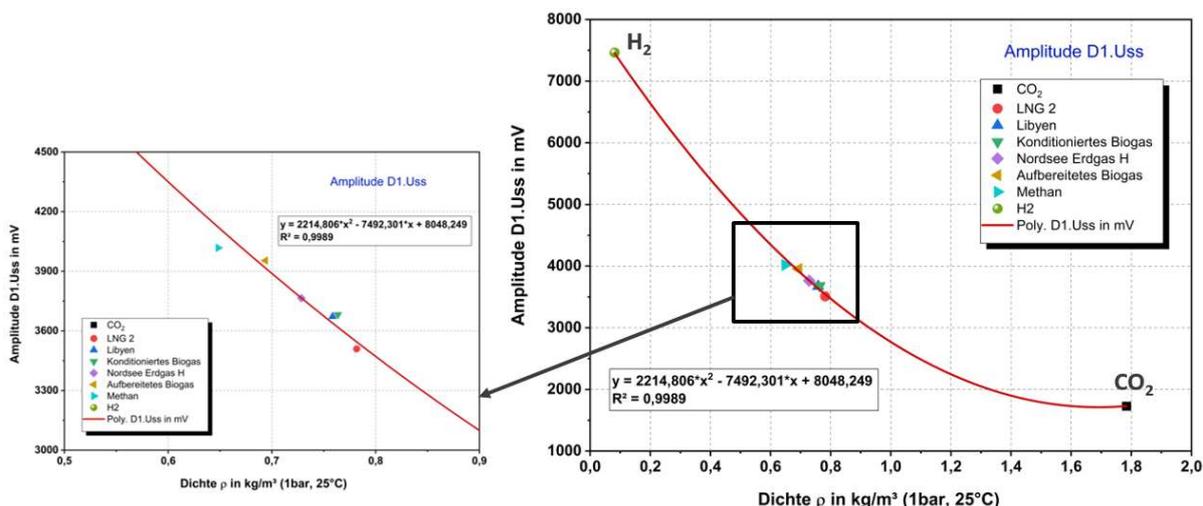


Abbildung 5-75: Sensor-Signale der Amplitude D1.Uss über die Dichte verschiedener Gase

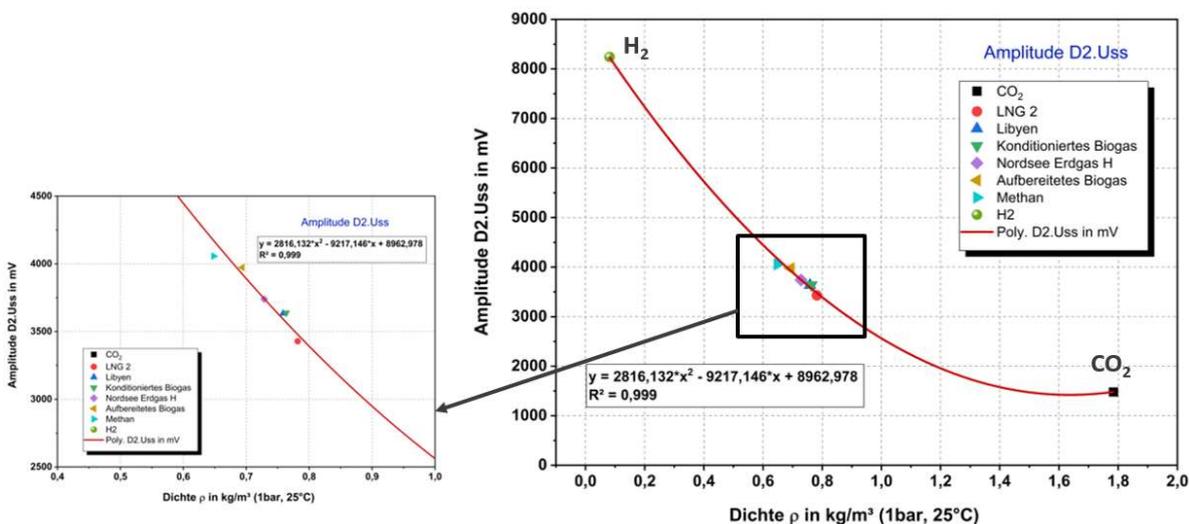


Abbildung 5-76: Sensor-Signale der Amplitude D2.Uss über die Dichte verschiedener Gase

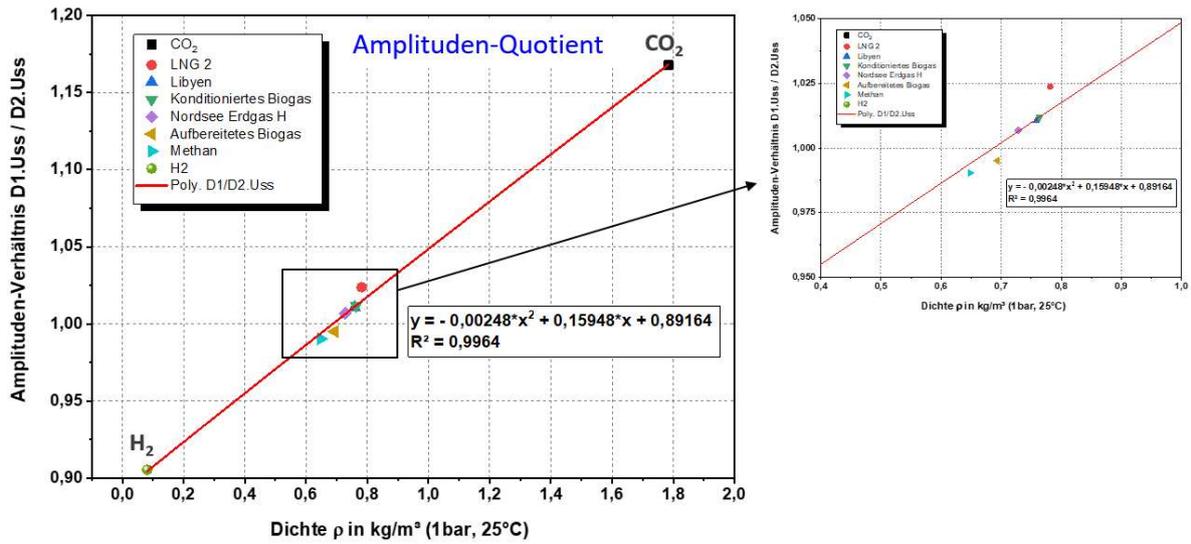


Abbildung 5-77: Amplituden-Quotient D1.Uss/D2.Uss über die Dichte verschiedener Gase

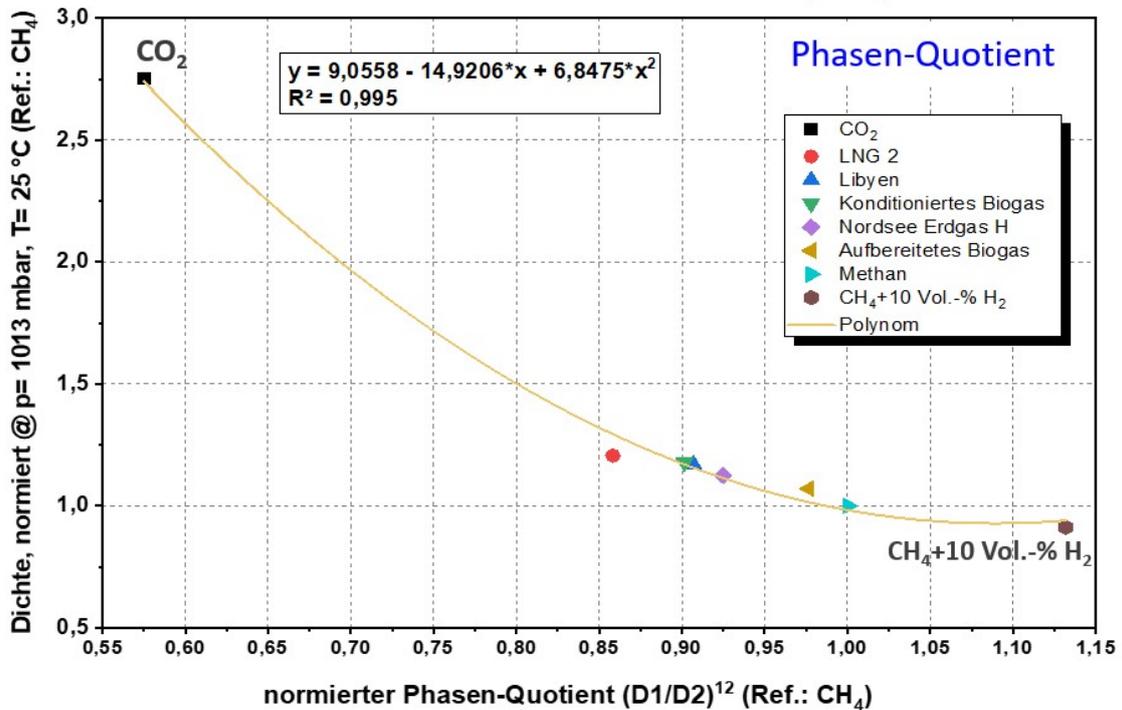


Abbildung 5-78: Gleichung für die normierte Dichte als Funktion des normierten Phasen-Quotients (D1/D2)¹²

5.8.5 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität verschiedener Gase lässt sich korrelativ aus der Phasen-Summe D1 + D2 bestimmen, siehe Abbildung 5-79. Bei dieser Funktionsgleichung wurden die Komponenten CO₂ und H₂ zu 100 Vol.-% mit einbezogen. Der Ausschnitt links in Abbildung 5-79 verdeutlicht die Lage der Testgase zum Funktionsverlauf. Werden die Komponenten CO₂ und H₂ in die Funktionsbildung nicht hinzugezogen, wie es in Abbildung 5-80 der Fall ist, verbessert sich die Lage der Testgase zur angepassten Funktionskurve deutlich.

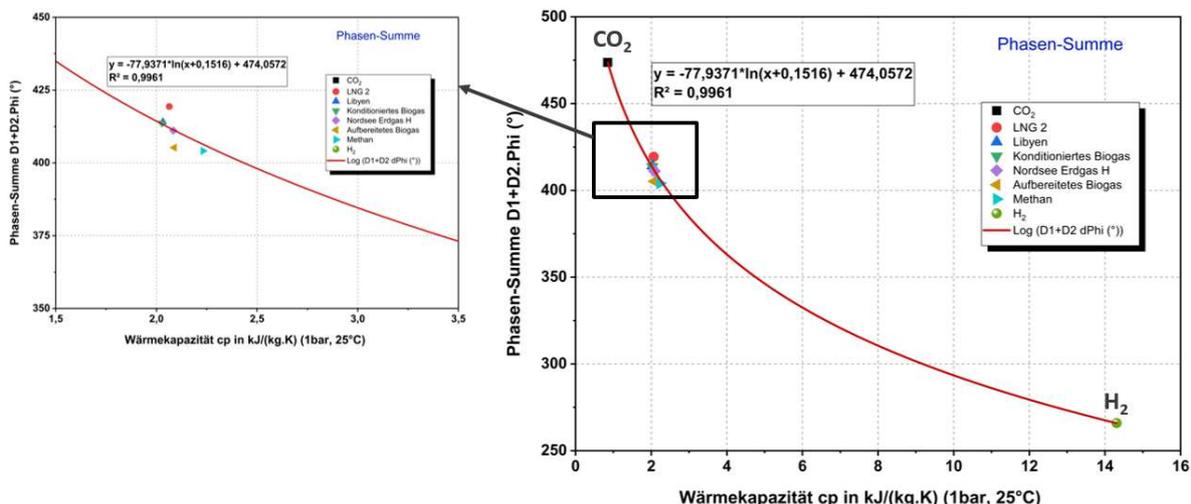


Abbildung 5-79: Phasen-Summe der Sensorsignale D1+D2 über die Wärmekapazität verschiedener Gase

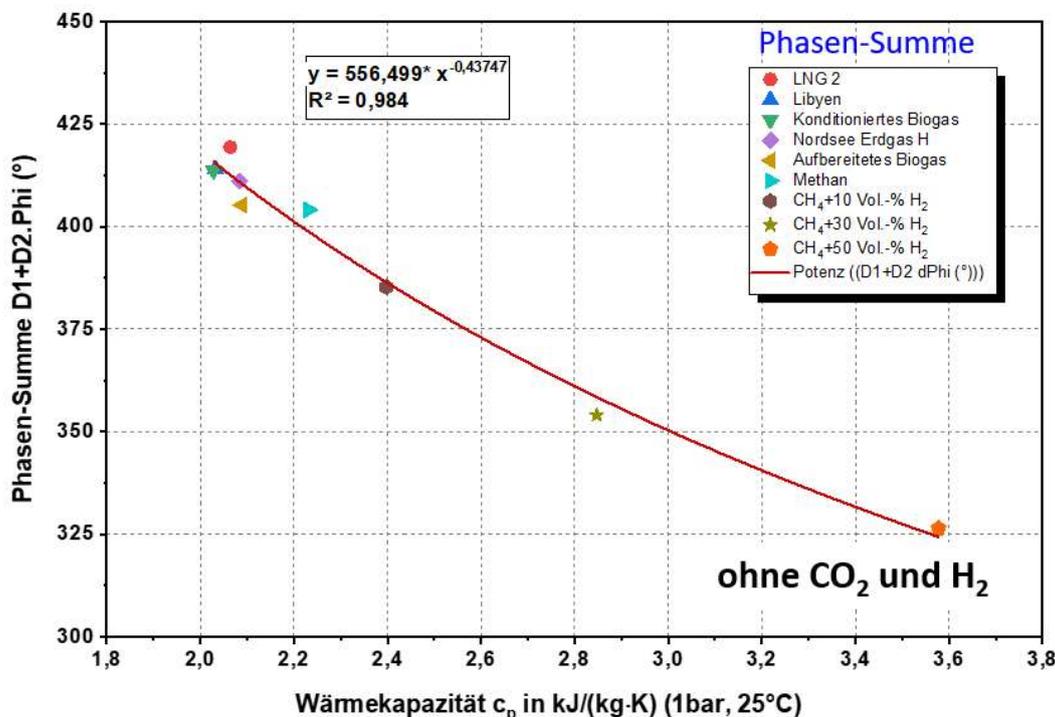


Abbildung 5-80: Phasen-Summe der Sensorsignale D1+D2 über die Wärmekapazität verschiedener Gase ohne die Komponenten CO₂ und H₂

Weiterhin kann die Wärmekapazität von Gasen auch unter Anwendung der Sensorsignale D1 und D2 als Phasen-Quotient $(D1/D2)^{32}$ korreliert werden, ebenfalls ohne die Einbeziehung der Komponenten CO_2 und H_2 , siehe Abbildung 5-81.

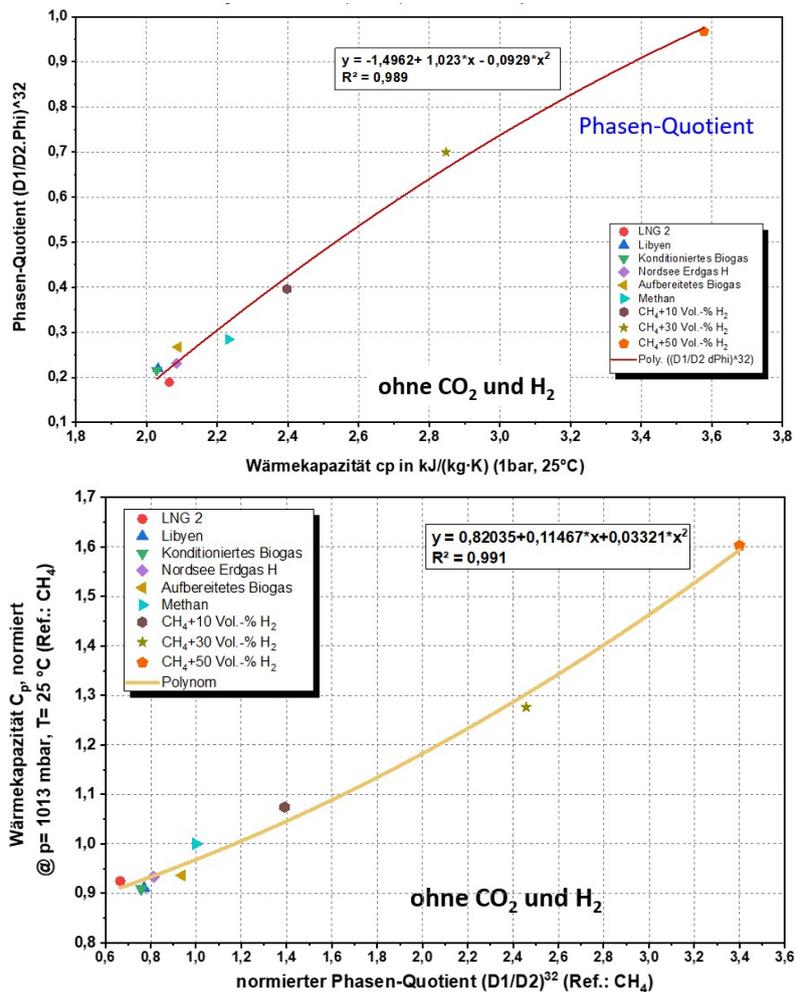


Abbildung 5-81: links: Phasen-Quotient $(D1/D2)^{32}$ über die Wärmekapazität verschiedener Gase; rechts: Gleichung für die normierte Wärmekapazität als Funktion des normierten Phasen-Quotient $(D1/D2)^{32}$; ohne die Komponenten CO_2 und H_2

Auch das Amplituden-Signal D1.Uss kann zur Bildung einer Korrelation der Wärmekapazität benutzt werden, siehe Abbildung 5-82.

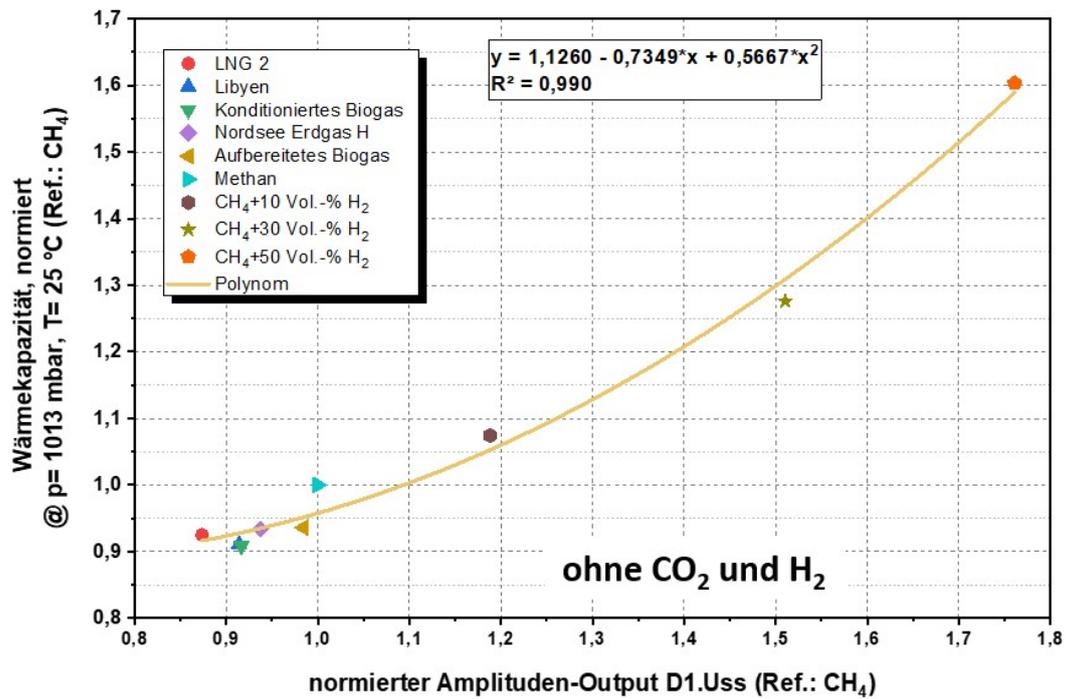


Abbildung 5-82: Gleichung für die normierte Wärmekapazität als Funktion des normierten Amplituden-Signals D1.Uss ohne die Komponenten CO₂ und H₂

5.8.6 Bestimmung der Dichte * Wärmekapazität

Wenn Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit gut bestimmt werden, dann muss der Divisor Dichte mal Wärmekapazität (($\rho \cdot c_p$ in $\text{kJ}/(\text{m}^3\text{K})$) ebenfalls exakt berechnet werden. Es gilt:

$$\rho \cdot c_p = \frac{\lambda}{a}$$

ρ : Dichte in kg/m^3

c_p : Isobare Wärmekapazität in $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

λ : Wärmeleitfähigkeit in $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

a: Temperaturleitfähigkeit in m^2/s

Für die Bestimmung des Produktes aus Dichte * Wärmekapazität eignet sich das normierte Amplituden-Produkt $D1.Uss \cdot D2.Uss$ (Abbildung 5-83) oder der Phasen-Quotient $(D1/D2)^{12}$, siehe Abbildung 5-84. Beide Funktionen wurden ohne Berücksichtigung der Komponenten CO_2 und H_2 erstellt.

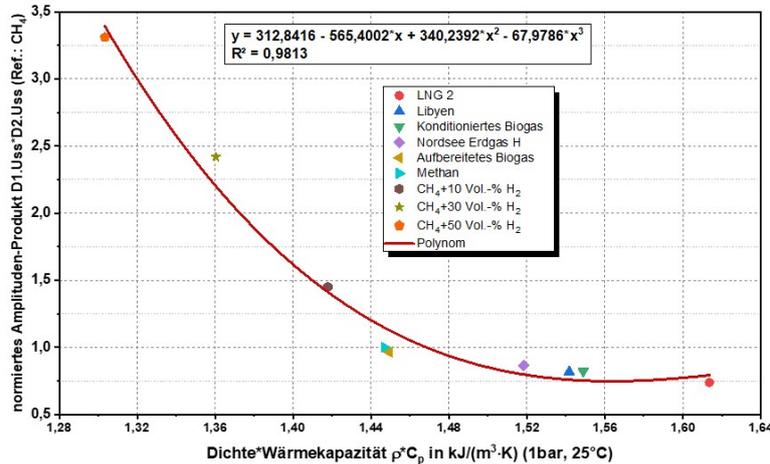


Abbildung 5-83: Gleichung für das normierte Amplitudenprodukt $D1.Uss \cdot D2.Uss$ als Funktion des Produktes aus Dichte * Wärmekapazität ohne die Komponenten CO_2 und H_2

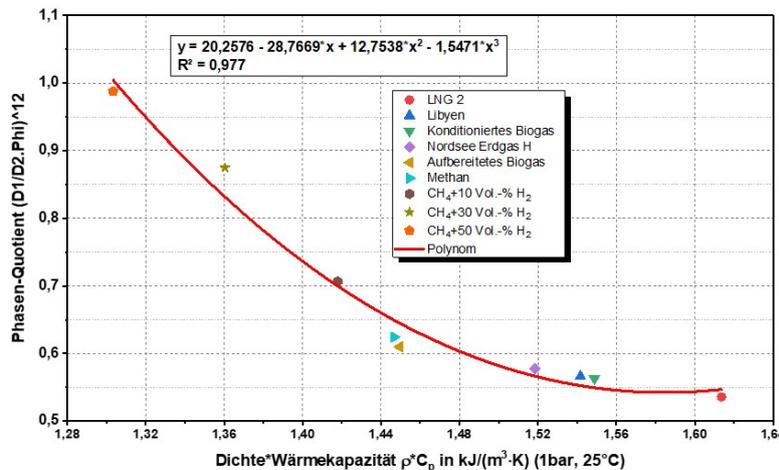


Abbildung 5-84: Phasen-Quotient $(D1/D2)^{12}$ über das Produkt aus Dichte * Wärmekapazität verschiedener Gase ohne die Komponenten CO_2 und H_2

5.9 Zusammenfassung der Arbeiten am GWI

Das GWI hat über neue auf dem Markt befindliche Gasbeschaffungsgeräte recherchiert sowie fünf verschiedene Messgeräte mit den Test-Gasen und teilweise auch mit Wasserstoff/Methan-Gemischen gemessen. Für die verschiedenen Erdgas H Testgase sowie den Methan/Wasserstoff-Gasgemischen in einer Vielzahl verschiedener Konzentrationen wurden die Gaskennwerte Dichte, relative Dichte, Brennwert, Heizwert, Mindestluftbedarf sowie auch die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, die Viskosität und die spezifische Wärmekapazität berechnet. Diese Werte galten als Vergleichsgrundlage mit den korrelierten Werten der Sensor-Systeme. Während der Entwicklung des neuen Sensor-Systems (SmartGas-Sensor) von Hahn-Schickard hat das GWI die Korrelationsfunktionen für Brennwert, Wärmeleitfähigkeit und Mindestluftbedarf in das Messprogramm des „Brenngas-Sensors“ aus dem Vorgängerprojekt implementiert und den „Brenngas-Sensor“ mit den Test-Gasen getestet. Es ergaben sich Abweichungen von maximal $\pm 1,5 \%$ zwischen Messwert und berechnetem Wert.

Zur Bestimmung der Dichte der eingesetzten Testgase wurden die Korrelationsfunktionen für den BrennGas-Sensor entwickelt und im LabView-Messprogramm implementiert. Um die Funktion des Korrelationsverfahrens zu bestätigen, wurden die Dichtemessungen mit Testgasen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten befinden sich bis auf das aufbereitete Biogas und LNG 2 in einem Bereich von $\pm 2 \%$.

Weiterhin hat das GWI für die Bestimmung von Brennwert, Dichte und Wärmeleitfähigkeit von CH_4+H_2 -Mischungen eine Möglichkeit zur korrelativen Berechnung dieser Kennwerte von Methan/Wasserstoffmischungen entwickelt. Für diese Versuche wurden Gasgemische bis zu 30 Vol.-% Wasserstoff zu Methan gemischt und zwar in Abstufungen von 2,5 %-Schritten. Diese Gasgemische wurden bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen untersucht. Es stellte sich heraus, dass für die Auswertung nur die Phasenverschiebung D2 sowie die Amplitude D2_{USS} geeignet waren, die D1 und D1_{USS}-Werte waren aufgrund des geringeren Abstands des Sensordrahtes zum Heizer zu unregelmäßig. Nach der Bestimmung der Gleichungen für die Dichte, den Brennwert und die Wärmeleitfähigkeit wurden die Funktionen im LabView-Programm implementiert.

Der neu entwickelte SmartGas-Sensor wurde mit den Test-Gasen sowie Methan/Wasserstoffgemischen mit 10, 30, und 50 Vol.-% H_2 sowie 100 Vol.-% Wasserstoff bei einer Druck- und Temperatureinstellung getestet. Mithilfe der gewonnenen Daten lassen sich erste Funktionen für die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte, die Wärmekapazität sowie dem Produkt aus Wärmekapazität und Dichte herleiten.

6 Projektplan und Verwendung der Zuwendung

Der Zeitplan für das Projekt Smart Gas (siehe Tabelle 6-1) sah eine Laufzeit von Juli 2019 bis Dezember 2021 vor. Das Projekt wurde kostenneutral um 3 Monate bis zum 31.03.2022 verlängert. Die in diesem Rahmen vorgesehenen Arbeiten konnten nicht vollständig abgeschlossen werden, die gesetzten Meilensteine wurden nicht komplett eingehalten, da aufgrund Corona bedingter Ausfälle und Zeitverzögerungen (sowohl Krankheitsfälle als auch Lieferzeiten der Hardware, insbesondere von Elektronik-Komponenten) bei Hahn-Schickard die Bereitstellung der einsatzbereiten Demonstratoren für die messtechnische Charakterisierung bei den Partner-Instituten gegenüber dem ursprünglich geplanten Zeitplan enorm verzögert wurde. Auch mit der kostenneutralen Laufzeitverlängerung des Projektes reichte Hahn-Schickard die restliche Bearbeitungszeit nicht mehr aus, um die Demonstrator-Elektronik und -Software auf Basis der Messreihen bei GWI und ZBT, wie in AP 2.6 geplant, umfassend zu optimieren. Allerdings ist der zu beschreitende Weg analysiert und aufgezeigt.

Die Arbeiten, die im Projektdurchgeführt wurden, waren dennoch notwendig und angemessen.

Tabelle 6-1: Projektplan

| Arbeitspaket | FS* | Monat | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|---|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|--|--|--|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | | | | | | |
| ZBT | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.1 Analytische Untersuchung der Dimensionenzuleitung | 1 | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.2 Entwicklung eines Analyseverfahrens zur | 1 | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.3 Entwicklung eines Algorithmus zur Bestimmung der Zielarößen | 1 | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.4 Implementierung des Algorithmus ins Messsystem | 1 | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.5 Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.6 Überprüfung des Messgerätes mit Echtgas unter | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | |
| Hahn-Schickard (HS-VS) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.1 Recherche und Evaluierung verfügbarer H2 und CO2 | 2 | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.2 Design / Technologie-Durchlauf eines optimierten | 2 | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.3 Weiterentwicklung der System-Elektronik | 2 | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.4 Charakterisierung mit inerten Gasen: Konzentrationen | 2 | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.5 Design und Herstellung des Messgerätes | 2 | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.6 System-Optimierung entsprechend der Zuweis von | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| GWI | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.1 Spezifikationsphase | 3 | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.2 Referenzmessungen der Gaseigenschaften | 3 | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.3 Referenzmessung zur Dichtbestimmung | 3 | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.4 Erweiterung der Versuche um einen Wärmeerzeuger | 3 | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.5 Inbetriebnahme des Systems | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.6 Bewertung des Funktionsmusters | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | █ | | | | | | | | | | | | | | |
| Allgemeines | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Koordination | 3 | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Berichterstattung / Veröffentlichung | 1,2,3 | █ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Personaleinsatz | | FS | Monat | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Σ | | | | | | | |
| | | | 2017 | | | | | | 2018 | | | | | | | | | | | | 2019 | | | | | | | | | | 2020 | | | | | | |
| | | | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1) Wiss. Mitarbeiter HPA A | 1 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 23,3 | | | | |
| 4) Wiss. Mitarbeiter HPA A | 2 | | | | 0,3 | 0,3 | | | | | | | 0,5 | | | | 0,3 | | | 0,5 | | | | | | | | | 0,3 | | 0,5 | 0,0 | 2,5 | | | | |
| 5) Wiss. Mitarbeiter HPA A | 2 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 13,5 | | | | | |
| 6) Techn. Mitarbeiter HPA C | 2 | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | 0,5 | 0,5 | 0,0 | 0,5 | 0,3 | | | | | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | | 5,3 | | | | | |
| 7) Wiss. Mitarbeiter HPA B | 2 | | | | | | | | | | | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | | | | | | | | | 3,5 | | | | | |
| 8) Wiss. Mitarbeiter HPA B | 2 | | | | | | | | 0,5 | | | | 0,5 | | | | | | | | | | | | | | | | 0,5 | | | 2,0 | | | | | |
| 9) Wiss. Mitarbeiter HPA B | 2 | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,25 | 0,25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2,0 | | | | | |
| 10) Wiss. Mitarbeiter HPA B | 3 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 15,0 | | | | | |
| 11) Wiss. Mitarbeiter HPA B | 3 | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 13,3 | | | | | |
| 12) Techn. Mitarbeiter HPA C | 3 | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 3,0 | | | | | |
| 13) Wiss. Hilfskraft HPA F | 3 | | | | | | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 18,0 | | | | | |
| | | FS*: Forschungsstelle 1 = ZBT 2 = HS-VS 3 = GWI Personal 10): BG = 60 € = 3,0 MM je 100 € | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

In den Tabelle 6-2 bisTabelle 6-4 sind die Gegenüberstellungen der durchgeführten Arbeiten und der Ergebnisse sowie den Zielen der 3 Forschungsstellen aufgezeigt.

Tabelle 6-2: Forschungsziele und Ergebnisse der FS 1, ZBT

| Forschungsziel | Erzieltes Ergebnis | Ziel erreicht? Ja/nein |
|---|--|-----------------------------------|
| Analytische Untersuchung der Dimensionsauslegung | Rechnerische Untersuchung der Wärmeübertragung anhand eines 1-D Modells abgeschlossen | Ja |
| Entwicklung eines schnellen kombinierten Analyseverfahrens zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bei kleinen Durchflüssen | Das Analyseverfahren wurde realisiert. | Ja |
| Nachweis-Versuch zur Gültigkeit der Wärmeleitfähigkeit-Mischregel für 5 Komponenten im Gas | Messungen und Auswertung mit 5 unterschiedlichen Gaskomponenten wurden durchgeführt | Teilweise* |
| Implementierung des Algorithmus ins Messsystem | Bedingt durch die fehlende Korrelation der Sensordaten und die starke Querempfindlichkeit des Gassensors auf die unterschiedlichen Gaskomponenten, konnte die „Entwicklung des Algorithmus aus den Sensordaten zum Rückschluss auf das Gasgemisch“ innerhalb der Projektlaufzeit nicht abgeschlossen werden. | Teilweise* |
| Validierung ausgesuchter Gasgemische mit dem Messsystem | Messungen nach Versuchsplan (DoE) durchgeführt und ausgewertet. | Teilweise* |
| Überprüfung des Messgerätes mit Echtgas unter Zudosierung von H ₂ | Msg. mit Erdgas wurden nicht durchgeführt. | Nein* |

* Diese Arbeitspakete konnten aufgrund eines nicht ausreichend funktionierenden Sensorprototypen nicht vollständig durchgeführt werden; es wurde versucht rechnerisch Zusammenhänge zwischen der Gaszusammensetzung, thermodynamischer Größen, dem Phasenversatz und der Amplitudendifferenz zu ermitteln.

Tabelle 6-3: Forschungsziele und Ergebnisse der FS 2, HS

| Forschungsziel | Erzieltes Ergebnis | Ziel erreicht? Ja/nein |
|--|--|-----------------------------------|
| Recherche und Evaluierung verfügbarer H ₂ , CO ₂ und Dichte-Sensoren | Die Sensor-Technologie zur simultanen Bestimmung von H ₂ und CO ₂ ist weiterzuentwickeln. Es wurde ein Mehraufwand betrieben, um CO ₂ Sensorik im geforderten Leistungsspektrum zu finden. Auf dem Markt erhältliche H ₂ Sensoren haben zu große Dimensionen und Preise. Der evaluierte Cantilever-Dichtesensor war nicht für die Messaufgabe ausreichend empfindlich. | Ja |
| Design und Technologie-Durchlauf eines optimierten thermischen Gas-Sensors | Sensoren stehen zur Verfügung für den Aufbau und Tests unter Laborbedingungen | Ja |
| Weiterentwicklung der System-Elektronik | Sensor-Elektronik wurde fertig entwickelt und optimiert nach der Messung beim Projektpartner. | Ja |
| Charakterisierung mit inerten Gasen: Konzentrationen und Durchfluss | Diese wurde mit Zeit-Verzögerung durchgeführt. | Ja |
| Design und Herstellung des Messgerätes | Die Messgeräte stehen als Demonstratoren zur Verfügung. | Ja |
| System-Optimierung entsprechend der Zuarbeit von GWI und ZBT | Wurde gestartet mit einer ersten Schleife. | Nein* |

* Dieses Arbeitspaket konnte aufgrund der Zeit-Verzögerung krankheitsbedingt und durch Liefer-Probleme von elektronischen Bauteilen nicht zeitgemäß abgeschlossen werden. Insbesondere fehlt die Rekursion der System-Optimierung und der Algorithmen.

Tabelle 6-4: Forschungsziele und Ergebnisse der FS 3, GWI

| Forschungsziel | Erzieltes Ergebnis | Ziel erreicht? Ja/nein |
|---|--|-----------------------------------|
| Spezifikationsphase | Berechnung der Gaskennwerte der Testgase und Methan/H ₂ -Gemische | ja |
| Referenzmessungen der Gaseigenschaften | Korrelationsfunktionen aus dem Vorgängerprojekt wurden im LabView-Messprogramm implementiert und deren Funktion bestätigt | ja |
| Referenzmessung zur Dichtebestimmung | Vergleichsmessungen der Dichte und anderer Gaskennwerte erfolgte mit 5 auf dem Markt befindlichen Gasbeschaffenheitsmessgeräten; Entwicklung und Implementierung von Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der Dichte für die Testgase und Methan/H ₂ -Gemische für den BrennGas-Sensor | Ja |
| Erweiterung der Versuche um einen Wärmeerzeuger | Sensortests mit einem Versuchsbrenner waren aufgrund der dafür nicht ausreichenden Funktion des Demonstrators nicht möglich | Nein* |
| Inbetriebnahme des Systems | Aufgrund der späten Auslieferung des Demonstrators erfolgten Tests bei nur einer Druck/Temperatur-Einstellung mit verschiedenen Gasvolumenströmen, sie wurden nach Anpassung von HS nochmals wiederholt | Teilweise* |
| Bewertung des Funktionsmusters | Bewertung der Messgenauigkeit des Demonstrators war in diesem Entwicklungsstadium nur eingeschränkt möglich, dennoch konnten erste Korrelationsmöglichkeiten für Methan/H ₂ -Gemische entwickelt werden | Teilweise** |

* Dieses Arbeitspaket konnte aufgrund eines nicht ausreichend funktionierenden SmartGas-Demonstrators nicht durchgeführt werden; es wurde stattdessen eine Literaturrecherche zu Gasbeschaffenheitsmessverfahren und marktüblichen Messgeräten durchgeführt.

** Es konnten Korrelationsmöglichkeiten für Methan/Wasserstoffgemische entwickelt werden

7 Begründung beantragter und tatsächlicher Arbeiten nach Forschungsstellen

Für die durchgeführten theoretischen und praktischen Arbeiten waren die eingeplanten Mitarbeiter der 3 Forschungsstellen im beantragten Umfang tätig. Nachfolgend sind die

Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans, für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und gegebenenfalls für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) für die drei Forschungseinrichtungen aufgeführt.

7.1 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)

Tabelle 7-1: Personaleinsatz im Projektzeitraum, FS 1: ZBT

| | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | gesamt |
|---|------|------|-------|------|--------|
| A.1 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, HPA-A | 0 | 9,97 | 12,26 | 1,96 | 24,18 |

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
Im Projektzeitraum wurde eine Mikro-Gasmischstation von MCC Instruments (8.143,45€), eine Beckhoff Steuerung (1.765,90 €) und weitere Teststandkomponenten angeschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
Es wurden keine Projektmittel für Leistungen Dritter aufgewendet.

7.2 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Aufgrund der beruflichen Umorientierung mehrerer Mitarbeiter und der daraus resultierenden Verzögerung in der Projektbearbeitung waren die Arbeiten des ZBTs allerdings zeitlich im Rückstand. Aus diesem Grund sowie der verzögerten Bereitstellung des Sensorprototyps seitens Hahn-Schickard aufgrund einer längeren Corona-Erkrankung eines für die Fertigstellung erforderlichen Mitarbeiters wurde die Laufzeit des Projektes um 3 Monate verlängert.

7.3 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS)

Tabelle 7-2: Personaleinsatz im Projektzeitraum, FS 2: HS

| | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | gesamt |
|------------------|-------|--------|--------|---------|---------|
| A.1 HPA-A (A.1) | 2,523 | 6,371 | 2,761 | 2,73 | 14,385 |
| A.2 HPA-B (A.1) | 0,277 | 3,2904 | 2,6358 | 2,88431 | 9,08751 |
| A.3, HPA-C (A.2) | 0 | 1,9324 | 2,0486 | 0,92382 | 4,90482 |

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
 - Es wurden keine Geräte angeschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
 - Es wurden keine Leistungen in Anspruch genommen.

7.4 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS)

Hahn-Schickard hat sich auf die Recherche und Evaluierung verfügbarer Gas Sensoren fokussiert. Der Messplatz zur thermischen Gasanalyse wurde zur Auswertung von MEMS-Schwingern erweitert und diese ausführlich charakterisiert. Leider war der ausgewählte Cantilever-Sensor der AMG-te nicht empfindlich genug, um den Dichte-Messbereich sauber aufzulösen. Aus diesem Grund wurde der verfügbare Metalloxid-Sensor Bosch BME 680 ins System integriert, der nicht optimal im Messbereich funktioniert. Das führte zu einem erheblichen Mehraufwand. In einer Parameter-Simulation wurde das optimale Design des neuen thermischen Gassensors auf Membran-Technologie festgelegt, Tests mit perforierten Siliziumnitrid-Membranen durchgeführt, der Prozess zur Herstellung von Membranen mit verbesserter mechanischer Stabilität optimiert, ein Sensor Masken-Satz erstellt und der Prozessdurchlauf im Reinraum durchgeführt. Es erfolgte die Aufbau- und Verbindungstechnik der Sensoren, danach eine ausführliche messtechnische Verifizierung in Form einer Varianten-Matrix. Parallel dazu wurde eine neue Elektronik auf Basis des Arm-Controllers PSoC5 entwickelt, um die Integration des Strömungssensors in ein miniaturisiertes System zu vereinfachen. Der breite Messbereich zwischen CO₂ und H₂ erforderte einen nicht vorhersehbaren Aufwand für die Elektronik-Regelung, um die abrupten Phasensprünge des thermischen Gassensors bei Gaswechseln sicher abzufangen. Das Sensor-Modul wurde als Demonstrator den beiden Projektpartnern zur Charakterisierung mit Brenngas-Gemischen zur Verfügung gestellt. Die bei GWI und ZBT in Versuchsreihen erzielten Messergebnisse wurden gegenüber den thermischen Gaseigenschaften analysiert. Eine erneute System-Optimierung war angesichts der begrenzten Projektlaufzeit nicht mehr möglich. Dennoch entspricht die geleistete Arbeit in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

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

Tabelle 7-3: Personaleinsatz im Projektzeitraum, FS 3: GWI

| Tätigkeit | Jahr | | | | Summe |
|-----------|------|------|------|------|-------|
| | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | |
| HPA-A | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,50 | 1,50 |
| HPA-B | 3,05 | 8,61 | 8,12 | 3,05 | 22,83 |
| HPA-C | 0,00 | 3,75 | 4,20 | 0,00 | 7,95 |

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
 - Es wurden keine Geräte angeschafft.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
 - Es wurden keine Leistungen in Anspruch genommen.
- Die 5 Gasbeschaffenheitsmessgeräte wurden dem GWI für die Tests vorübergehend kostenlos von den Herstellern zur Verfügung gestellt.

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt.

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

Das GWI hat eine Literaturrecherche zu Gasbeschaffenheitsmessverfahren und aktuellen Gasbeschaffenheitsmessgeräten durchgeführt. 5 Gasbeschaffenheitsmessgeräte wurden mit zertifizierten Testgasen und soweit es möglich war auch mit Methan/Wasserstoffgemischen untersucht und die gemessenen Gaskennwerte bewertet. Das LabView-Messprogramm des BrennGas-Sensors aus dem Vorgängerprojekt wurde um die Korrelationsfunktionen mit zusätzlicher Eingabemöglichkeit mit Koeffizienten erweitert. Mit dem BrennGas-Sensor wurden die Korrelationsfunktionen durch Messungen von Brennwert, Wärmeleitfähigkeit und Mindestluftbedarf der Testgase überprüft und deren Genauigkeit im Vergleich zu den aus den definierten Gaszusammensetzungen berechneten Kennwerten dargestellt. Unter der Voraussetzung der Kenntnis der Kohlenstoffanteile im Brenngas zeigt der BrennGas-Sensor eine sehr gute Funktion. Aus diesem Grund war es wichtig, dass HS einen CO₂-Sensor in den neuen SmartGas-Sensor integriert. Weiterhin konnten Korrelationsfunktionen für die Dichte von Methan/Wasserstoffgemischen entwickelt werden.

Aufgrund von verzögerter Bereitstellung des SmartGas-Demonstrators konnten trotz der verlängerten Projektlaufzeit die Untersuchungen mit diesem Sensor nicht so umfangreich durchgeführt werden wie geplant. Auch war es aufgrund des Stadiums der Sensorentwicklung nicht möglich, die Untersuchungen um einen Wärmeerzeuger zum Funktionsnachweis einer Verbrennungsregelung zu erweitern. Stattdessen hat das GWI mit dem ersten Sensorprototypen umfangreiche Messungen durchgeführt (7 Brenngase bei jeweils 4 Drücken und 3 Temperaturen) sowie die dazu gehörigen Kenngrößen der Gase berechnet. Mit Hilfe dieser Datensammlung konnten Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der Dichte und des Mindestluftbedarfs der Erdgase entwickelt werden. Weiterhin konnten für Methan/Wasserstoffgemische eine Korrelationsfunktion zur Brennwert-, Wobbe-Index- und Dichtebestimmung dieser Gemische entwickelt werden.

Die durchgeführten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Projektzeitraums (01.07.2019-31.03.2022) weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren insgesamt notwendig und angemessen.

8 Nutzen der Forschungsergebnisse

8.1 Wissenschaftliches und Wirtschaftliches Nutzen für die KMU

Durch die Energiewende und die unsichere Gasversorgung aufgrund des Krieges in der Ukraine wird sich die Problematik wechselnder Gasqualitäten in naher Zukunft weiterhin verstärken. Insbesondere wird sich zukünftig die Einbindung von Gasanteilen aus regenerativen Quellen, insbesondere für Wasserstoff aus der Elektrolyse mittels Strom aus Windkraft und Photovoltaik sowie LNG und Biogas in das bestehende Gasnetz erhöhen. Für Klein und Mittelständischen Unternehmen, aber auch für die Nutzung in Industrieprozessen des Mittelstandes wird eine massentaugliche Sensorik zur Regelung des Verbrennungsprozesses benötigt.

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.

Der wissenschaftlich-technische Nutzen der erzielten und zuvor vorgestellten Forschungsergebnisse besteht in der Weiterentwicklung des Sensors und der rechnerischen Untersuchung im Sensor mit CFD-Tool. Hiermit können Vorhersagen der Wärmeübertragung im Sensor gemacht werden. Mit Hilfe von Messungen nach Versuchsplan (DoE) am weiterentwickelten Sensor und Validierung mit CFD wurde die Funktionalität des Sensors erprobt und Schwächen detektiert. Auch die Erfahrungen, die HS mit dem Bosch-Sensor sowie der Elektronik gewonnen hat, liefern die Grundlage für weitere aufbauende Projekte.

Von den erzielten Ergebnissen profitieren besonders Anbieter von Gasverbrennungsgeräten, KMU aus den Bereichen Thermoprozessführung und Gasbeschaffenheits- / Verbrauchsmessung.

8.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die beteiligten Forschungsinstitute haben die theoretischen und praktischen Arbeiten in Abstimmung mit den Vertretern der Industrie des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Der enge Austausch trug dazu bei, dass die Forschungsergebnisse den beteiligten Firmen unmittelbar zur Verfügung stehen. Die praktische Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus unterschiedlichen Bereichen und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe gewährleistet.

Aufgrund von „Corona“ sind leider viele geplante Veranstaltungen ausgefallen.

Tabelle 8-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen

| Maßnahme | Ziel | Ort / Rahmen | Zeitraum |
|--|---|---|--|
| Projektbegleitender Ausschuss (PBA) | Diskussion der Projekt-Ziele. Präsentation der Forschungsergebnisse zur Definition des weiteren Vorgehens | Vorstellung und Diskussion der Projektergebnisse mit dem PBA | 2.- 4. Meeting als Telefon-Konferenz |
| Mitgliederversammlung am HS | Information potentieller Industriepartner außerhalb des PBA. | Vorstellung des Projektes als Telefon-Konferenz | April 2020 April 2021 |
| Mitgliederversammlung am GWI | Information potentieller Industriepartner außerhalb des PBA. | Vorstellung des Projektes als Telefon-Konferenz | Mai 2020, Mai 2021 |
| Vorträge und Präsentation auf Konferenzen und Messen | Präsentation der Forschungsergebnisse in Fachkonferenzen zur Multiplikation der Projektergebnisse | E-World of Energy Leider Absage von Messen als Präsenz-Veranstaltung wegen Corona Sensor & Test | Feb. 2020 Juni 2022 Mai 2022 |
| Projekt-Steckbrief | Information über das Projekt | Homepage der F&E-Abteilungen der Forschungsstellen | Dauerhaft |
| Jahresberichte | Publikation der Projekt-Ergebnisse in den Jahresberichten der Forschungsstellen | Jahresberichte ZBT, HS und GWI | Mitte und Ende des Projektes |
| Institutsinterne Veranstaltungen | Veröffentlichung der Projektergebnisse, Nutzung der Synergien bei Kooperation der Forschungsstellen | Schulungen, Seminare, Workshops und Kolloquien in z.B. innBW Veranstaltungen Wurde intern am HS-VS in Telefonkonferenzen präsentiert sowie im Brainstorming im Rahmen innBW On-Line Veranstaltungen Interne MEMS Workshop und Student-Workshop am HS | zweite Projekthälfte |

Tabelle 8-2: Geplante Transfermaßnahmen im Jahr 2022

| Maßnahme | Ziel | Ort / Rahmen | Zeitraum |
|--|--|---|-----------------------|
| Abschlussbericht | Erstellung eines öffentlichen Abschlussberichtes, der für alle Interessenten frei zugänglich ist | Bereitstellung der Forschungsergebnisse | Ende des Projektes |
| Veröffentlichungen im Internet | Zusammenfassung der Messergebnisse zur Akquisition neuer Partner aus der Industrie | Kurzinformation und Bereitstellung des Abschlussberichts auf der Internetpräsenz von ZBT /HS /GWI | Ende des Projektes |
| Akademische Lehre | Übernahme der Ergebnisse an Universität und Hochschulen | Akademische Lehre: Frau Prof. Heinzel, Univ. Duisburg-Essen/ZBT, Prof. Zengerle und Prof. Dehé Lehrstuhl des Institutes für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Universität Freiburg, Prof. Görner, Lehrstuhl des Institutes für Energie und Umweltverfahrenstechnik der Univ. Duisburg-Essen/GWI | Nach Projektabschluss |
| konkrete Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse im PBA | Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse erfolgt durch die Firmen des PBA sowie allen interessierten Firmen. | Abbildung der Umsetzungskette innerhalb des PBA. Generierung von weiteren Projekten | Nach Projektabschluss |

Über das Projekt wurde im Rahmen jährlicher Tätigkeitsberichte sowie der Internetpräsenzen der beteiligten Forschungsinstitute berichtet. Die Aufsichtsratsgremien der Institute sowie der technische Beirat wurden regelmäßig über das laufende Projekt informiert. Darüber hinaus ist die Bereitstellung des Abschlussberichtes im Downloadbereich der Internetpräsenzen der beteiligten Forschungsinstitute geplant.

Im Rahmen dieses Projekts sind keine Veröffentlichungen sowie Arbeiten entstanden.

Danksagung

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projektbegleitenden Ausschusses für deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Material, Personal sowie technischer und fachlicher Unterstützung bedanken. Weiterhin bedanken sich die Mitarbeiter des GWI's bei den Herstellern der für die kostenlose Bereitstellung der Gasbeschaffenheitsmessgeräte. Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK).

9 Literaturverzeichnis

- [1] „Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A), Gasbeschaffenheit,“ Bonn, 2013.
- [2] Nitschke-Kowsky, P., Martino, A., Weißing, W., Vogt, M., „Gasbeschaffenheit und ihre Schwankungen in E.ON-Verteilnetzen,“ *gwf-Gas + Energie*, pp. 166-176, 02 2016.
- [3] Krause, H., Giese, A., Dörr, H., Brückner, H.-J., „Hauptstudie zur Analyse der volkswirtschaftlichen Auswirkungen von Gasbeschaffenheitsschwankungen auf die Sektoren des Gasverbrauchs und deren Kompensation Phase 1 (Hauptstudie Gasbeschaffenheit),“ DVGW, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Abschlussbericht G1/01/15, Bonn, 2016.
- [4] Giese, A., „Gasbeschaffenheitsschwankungen - Mögliche Auswirkungen auf industrielle Anwendungen,“ *gwi - gaswärme international*, pp. 70-75, 02 2013.
- [5] Krause, H., Giese, A., Dörr, H., „Hauptstudie zur Analyse der volkswirtschaftlichen Auswirkungen von Gasbeschaffenheitsschwankungen auf die Sektoren des Gasverbrauchs und deren Kompensation Phase 2 (Hauptstudie Gasbeschaffenheit),“ DVGW, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfach e.V., Abschlussbericht G1/01/15, Bonn, 2018.
- [6] Fleischmann, B., „Ergebnis einer HVG-Umfrage zu Erfahrungen der Glasindustrie mit Gasbeschaffenheitsschwankungen im Erdgasnetz,“ Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V., Mitteilung Nr. 2155, Offenbach, 2011.
- [7] Giese, A., Leicher, J., Nowakowski, T., Fleischmann, B., Löber, N-H., Stranziger, B., Hemmann, P., Treu, C., „Gasbeschaffenheitsschwankungen - Erarbeitung von Kompensationsstrategien für die Glasindustrie zur Optimierung der Effizienz,“ BMWi, 2018.
- [8] VDI-Wärmeatlas, Berlin, Heidelberg, 2013, S. 709.
- [9] Vorlesungsskript Wärme- und Stoffübertragung, 2009/2010, TU Dresden, „https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/iet/ressourcen/dateien/kwt/lehre/Folien_Vorlesung.pdf?lang=en,“ [Online].
- [10] VDI-Wärmeatlas, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [11] Goodwin u. a., „Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes“.
- [12] K. Stephan, H. D. Baehr, Wärme- und Stoffübertragung., 6. neu bearbeitete Auflage ed. Springer-Verlag, 2008.
- [13] „<https://www.nist.gov/srd/refprop>,“ [Online].

- [14] „Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G 262, Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung,“ Bonn, 2011.
- [15] F. Graf, „Die Rolle von Gas bei der Energiewende - Vorstellung des DVGW-Leitprojektes "Roadmap Gas 2050",“ *DVGW energie wasser praxis*, 11 2020.
- [16] THyGA - "Testing Hydrogen admixture for Gas Applications", „<https://thyga-project.eu/>,“ EU-Projekt, 01/2020 - 12/2022. [Online].
- [17] AIF und BMWK, „H2-Glas - "Wasserstoffzumischung ins Erdgas als Chance zur Minderung der brennstoffbedingten CO2-Emissionen und Auswirkungen auf den Glasherstellungsprozess",“ Laufzeit von 04/2021 bis 06/2023.
- [18] DIN EN 16723-2:2017-10, „Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transportwesen - Teil 2: Festlegungen für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und Prüfverfahren,“ Brüssel, Belgien, 2017.
- [19] „<http://www.pogc.com.au/hobre.php> (Hobré),“ [Online].
- [20] Reineke Mess- und Regeltechnik GmbH, Bochum, „<https://www.reineke-online.com/produkte/gasmesssysteme/>,“ [Online]. [Zugriff am 20 Juni 2022].
- [21] mems AG, Birmenstorf, Schweiz, „<https://www.mems.ch/de/produkte/gasqs-produkte.php>,“ [Online]. [Zugriff am 26 04 2022].
- [22] Bright Sensors, „<https://www.bright-sensors.com/products/>,“ 2022. [Online]. [Zugriff am 19 04 2022].
- [23] „http://www.chem.agilent.com/store/category.jsp?catId=SubCat2ECS_46161&requestid=196626,“ [Online].
- [24] „<https://www.i-graphx.com/>,“ I-GRAPHX GmbH, Reinbek. [Online]. [Zugriff am 10 Februar 2022].
- [25] „GasCalc: Berechnungssoftware für die Berechnung von Gaskennwerten von Erdgasen, LNG und regenerativen Gasen,“ Smart Sim GmbH, Essen.
- [26] DIN 51857, „Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase - Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbe-Index von Gasen und Gasgemischen,“ 03/1997.
- [27] „CHEMCAD: Prozesssimulationssoftware für Prozesse der chemischen, petrochemischen, mechanischen und umwelttechnischen Verfahrenstechnik, Version 5.4, Chemstations Europe GmbH“.