

Entwicklung einer Auswertemethodik für IR-Spektren von H₂-CH₄-Gasgemischen bei Drücken bis 900 bar zur Auslegung eines online-fähigen IR-Messsystems

Development of an evaluation methodology for IR spectra of H₂-CH₄ gas mixtures at pressures up to 900 bar for the design of an online-capable IR measurement system

Dipl.-Ing. Marco Schott¹, Prof. Dr. Andreas Schütze^{1,2}

¹ Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik gGmbH, Saarbrücken

² Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Saarbrücken

Kontakt: marco.schott@creos-net.de, schuetze@lmt.uni-saarland.de

Kurzfassung

Verunreinigungen im ppm-Bereich im Kraftstoff Wasserstoff (H₂) können bei Brennstoffzellen irreversible Schäden an der Membran oder eine deutliche Leistungsreduzierung auslösen. Für Brennstoffzellen-betriebene Fahrzeuge sind relevante Verunreinigungen und zulässige Maximalwerte für deren Konzentration in der Norm SAE J 2719 angegeben. Zur online-fähigen Quantifizierung dieser Verunreinigungen bietet sich die IR-Absorption bei hohem Druck an, um eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit zu erreichen. Für die Auslegung des IR-Messsystems sind Lage und Intensität der gas-spezifischen Absorptionsbanden bei hohem Druck entscheidend. Bei mehreren Verunreinigungen und einer resultierenden Überlagerung der Absorptionslinien ist eine systematische Methodik zur Auswertung der Messsignale erforderlich. Um eine Untersuchung der einzelnen Banden vornehmen zu können, muss eine Separation der einzelnen gasspezifischen Kurven erfolgen. Um dies zu untersuchen, wurde ein Hochdruckprüfstand entwickelt, der kontrollierte Verunreinigungen im ppm-Bereich bei Drücken bis zu 900 bar reproduzierbar einstellen kann. Anhand mehrerer Berechnungsschritte werden einzelne Fremdgase gezielt quantifiziert.

Abstract

Impurities in the ppm range in hydrogen (H₂) can cause irreversible damage to the membrane or a significant reduction in performance in fuel cells. For fuel cell-powered vehicles, relevant impurities and their maximum concentrations are specified in the SAE J 2719 standard. For online quantification of these impurities IR absorption at high pressure is ideal in order to achieve high selectivity and sensitivity. The position and intensity of the gas-specific absorption bands at high pressure are decisive for the design of the IR measurement system. If there are several impurities resulting in a superposition of the absorption lines, a systematic methodology for evaluating the measurement signals is required. In order to be able to investigate the individual bands, a separation of the individual gas-specific curves must be carried out. To investigate this, a high-pressure test rig was developed that can reproducibly set controlled impurities in the ppm range at pressures up to 900 bar. Several calculation steps are used to quantify individual impurities.

1 Einleitung

Wasserstoff (H₂) gewinnt als essenzieller Baustein der Energiewende eine immer größere Bedeutung. Viele Länder und Industriezweige erkennen die Vorteile bei der Nutzung von H₂ und somit der Dekarbonisierung der Wirtschaft. Zahlreiche neue technische Komponenten, die für die Nutzung und Handhabung von H₂ stehen, kommen auf den Markt und etliche Studien und Untersuchungen zeigen ein stetiges Anwachsen von Marktanteilen [1, 2]. Im Folgenden sollen einige Einsatzmöglichkeiten für H₂ genannt werden.

Wasserstoff kann bei der Rückverstromung verwendet werden. Grüner Wasserstoff kann beispielsweise durch Elektrolyse hergestellt werden. Wasser wird dabei mit Hilfe von Strom, der durch Windkraftträder oder Photovoltaikanlagen erzeugt wird, in seine Bestandteile Sauerstoff

und Wasserstoff getrennt werden. Bei einem temporären Überangebot von Strom aufgrund starken Windes oder erhöhter Sonneneinstrahlung kann dieser mit der Elektrolyse effizient in Kavernenspeichern oder in einer Netzinfrastuktur gespeichert werden. Liegt ein entsprechendes Unterangebot vor, kann der Wasserstoff durch einen umgekehrten Elektrolyse-Prozess in einer Brennstoffzelle mit Sauerstoff wieder in Strom gewandelt werden.

Bei der Rückverstromung wird mittels umgekehrter Elektrolyse auch Wärme erzeugt. Wird diese in einer großen Menge produziert, kann sie in bestehenden Fernwärmenetzen zur Beheizung von Wohninfrastruktur genutzt werden. Zudem kann der Wasserstoff auch direkt für die Heizung von Wohnungen genutzt werden.

Bei der Stahl- und Glasproduktion nutzt die Industrie heute primär Brennstoffe, die einen starken CO₂-Ausstoß zur Folge haben. Häufig kommt dabei Kohle oder Erdgas zum

Einsatz, um Fabriken zu betreiben. Durch Substitution von Erdgas durch Wasserstoff kann eine riesige Emissionseinsparung erzielt werden.

Auch im Mobilitätssektor kann einiges für die langfristige Dekarbonisierung erreicht werden. Längerfristig ist auch hier die Substitution von Diesel und Benzin durch Wasserstoff eine Option. Zwar sind heute bereits zahlreiche batteriebetriebene Elektrofahrzeuge auf den Straßen unterwegs, allerdings stellen vor allem schwere LKW und ihre langen Dienstwege eine besondere Herausforderung dar.

Der große Energiebedarf kann, als Alternative zur Batterie, durch eine wasserstoffbetriebene Brennstoffzelle (BSZ) gedeckt werden. Durch ein gut ausgebautes Infrastrukturnetz bestehend aus H₂-Tankstellen kann ein sicherer Betrieb von BSZ-betriebenen Fahrzeugen gewährleistet werden. Aktuell sind in Deutschland 91 Tankstellen für die Betankung von BSZ-Fahrzeugen aktiv im Einsatz [3]. Weitere 17 Tankstellen sind kurz vor der Inbetriebnahme oder in der Planung [3]. Dabei sind im ersten Schritt überall dort H₂-Tankstellen errichtet worden, wo auch ein hohes Verkehrsaufkommen vorherrscht, beispielsweise an vielbefahrenen Autobahnen oder in Metropolen. Zudem kommt im Personennah- und Stadtverkehr, beispielsweise bei Bussen oder anderen Flottenverbänden, Wasserstoff zunehmend zum Einsatz. Auch bei Zügen, Schiffen und selbst bei Flugzeugen erhält der Energieträger Wasserstoff mehr und mehr Beachtung, da nur so eine CO₂-freie Mobilität möglich ist.

Überall dort, wo der Wasserstoff in Berührung mit einer Brennstoffzelle kommt, ist die Qualität des Wasserstoffs ein wesentlicher Punkt, der zu beachten ist. Bereits kleinste Verunreinigungen wie beispielsweise Methan (CH₄), Kohlenmonoxid (CO) oder Ammoniak (NH₃), können bei Brennstoffzellen eine deutliche Leistungsreduzierung hervorrufen. Im schlimmsten Fall können auch irreversible Schäden an der Membran verursacht werden, die einen kompletten Ausfall des Systems hervorrufen kann. Welche Fremdgas relevant sind und in welcher Konzentration diese maximal vorliegen dürfen, ist in der Norm SAE J 2719 - *Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles* definiert [4].

Neben der Verwendung des Wasserstoffs spielt auch der Transport eine wesentliche Rolle bei der erfolgreichen Etablierung von Wasserstoff als Energieträger. So kann H₂ einerseits in Tanks per LKW, Zug oder Schiff von A nach B transportiert werden. Alternativ lassen sich auch bestehende Rohrleitungsnetze, die bisher primär zum Transport von Erdgas genutzt wurden, umrüsten, damit sie auch für H₂ geeignet sind [5]. Auch komplett neue Leitungen, die speziell für H₂ ausgelegt werden, finden mehr und mehr Anwendung. Dabei muss allerdings bei der Übergabe auf die H₂-Qualität geachtet werden. Verunreinigungen können generell durch Umwandlungsprozesse, beim Transport oder an der Übernahmestelle eingebracht werden.

2 Grundlagen

Um die Wasserstoffqualität zu überprüfen, wurde ein IR-Sensorsystem entwickelt, dass relevante Verunreinigungen im (sub-)ppm-Bereich online messen kann. Für die Auslegung des Messsystems muss auch eine angepasste Signalauswertungsmethode etabliert werden, um die Konzentrationen von Verunreinigungen zuverlässig zu bestimmen. Das zugrundeliegende Messmodul beruht dabei auf der IR-Absorption. Bild 1 zeigt dabei den generellen Aufbau mit seinen einzelnen Komponenten. Neben mehreren Detektoren mit jeweils gasspezifischen Festfilter ist auch der Einsatz von durchstimmbaren Filtern möglich, um ein Absorptionsspektrum mit höherem Informationsgehalt zu erfassen.

Die von der IR-Quelle ausgestrahlte Energie wird durch absorbierende Gasmoleküle innerhalb der Messzelle geschwächt. Das physikalische Messprinzip basiert auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

$$I_T = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot x)$$

I_T	transmittierte Intensität
I_0	einfallende Lichtintensität
$\varepsilon(\lambda)$	dekadische Extinktionskoeffizient
x	Messstrecke/Küvettenlänge

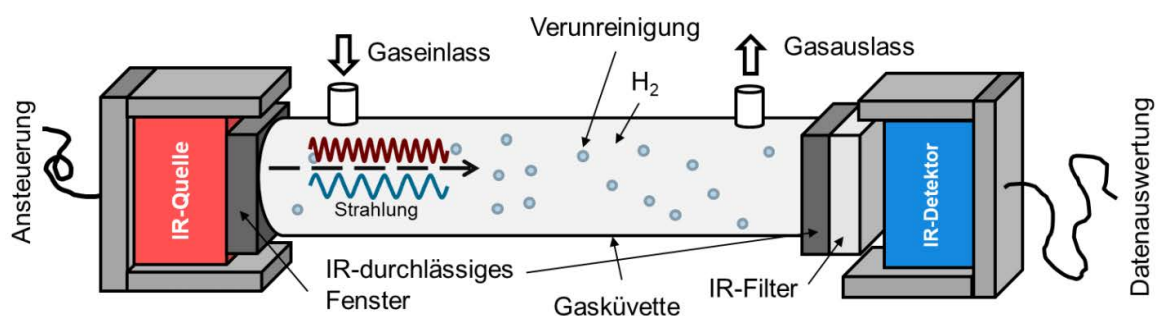


Bild 1 Prinzipskizze des IR-Systems zur Qualitätsüberwachung von Wasserstoff [6]

Die in der SAE-Norm genannten Grenzwerte liegen im (sub-)ppm-Bereich. Um diese eindeutig messen zu können, müssten bei Normaldruck Messstrecken von einigen Metern bis zu mehreren hundert Meter Länge realisiert werden, was technisch und räumlich nicht umsetzbar ist [6]. Eine Alternative dazu ist eine Messung bei erhöhtem Druck, da die Anzahl der Moleküle pro Strecke trotz gleicher Konzentration bei gleichem Volumen erhöht wird. Daraus resultiert eine deutlich gesteigerte Empfindlichkeit des Messsystems. Da an der Tankstelle im Speichertank H_2 mit einem Druck von bis zu 900 bar gespeichert wird, wurde auch das IR-Messsystem für diesen Druckbereich ausgelegt.

Der erhöhte Druck wirkt sich allerdings auf die zu erfassenden Spektren aus. Die Absorptionslinien in Bild 2 können durch die eingeschlossene Peakfläche näherungsweise beschrieben werden. Bei zunehmendem Druck wird der Absorptionspeak in den Flanken breiter (Druckverbreiterung $\Delta\nu_c$) und verschiebt sich gleichzeitig (Druckverschiebung $\Delta\nu_0$), wobei eine analytische Beschreibung dieser Effekte bedingt durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren nicht exakt möglich ist.

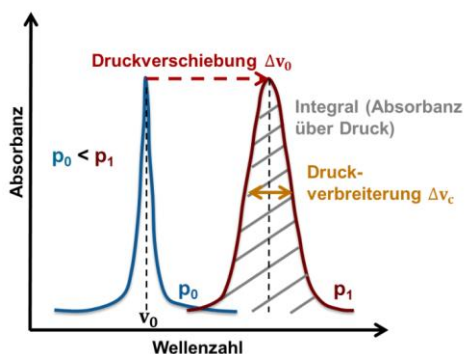


Bild 2 Druckverbreiterung und -verschiebung bei erhöhtem Druck nach [8]

In Bild 3 sind die in der Norm genannten Fremdgase, die negative Effekte auf die Brennstoffzelle verursachen, zusammengefasst. Die farblich markierten Bereiche zeigen jeweils die Lage der verschiedenen Absorptionsbanden für die einzelnen Verunreinigungen. Entnommen wurden die Wellenzahlbereiche aus der Hitran- [9] sowie Gasmeter-Datenbank [10]. Der angegebene Wellenzahlbereich liegt hier zwischen 0 und 8000 cm^{-1} . Die Gasküvette, die im Folgenden für Messungen verwendet wurde, deckt bedingt durch die IR-Fenster einen Messbereich von 500 bis 5300 cm^{-1} ab. Ein IR-Messsystem ist also grundsätzlich in der Lage, eine Vielzahl der relevanten Verunreinigungen zu detektieren. Bild 3 zeigt zudem, welche Absorptionsbande(n) jeweils am intensivsten sind. Dies wird durch die Breite des Balkens symbolisiert.

Eine entscheidende Frage ist zudem, inwieweit sich bei erhöhtem Druck auch im Normalfall nicht IR-aktive Gase, in erster Linie Wasserstoff, aber auch Stickstoff (N_2), auf das Absorptionsspektrum und somit auch auf die Auswertung

auswirken. In früheren Untersuchungen wurde gezeigt [7, 11], dass sich bei zunehmendem Druck intensive H_2 -Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich von etwa 500 bis 2000 cm^{-1} sowie von 3450 bis 5300 cm^{-1} ergeben. Mit steigendem Druck werden auch die H_2 -Banden durch die Druckverbreiterung größer und überlagern teilweise die zu messenden Absorptionsbanden der Verunreinigungen.

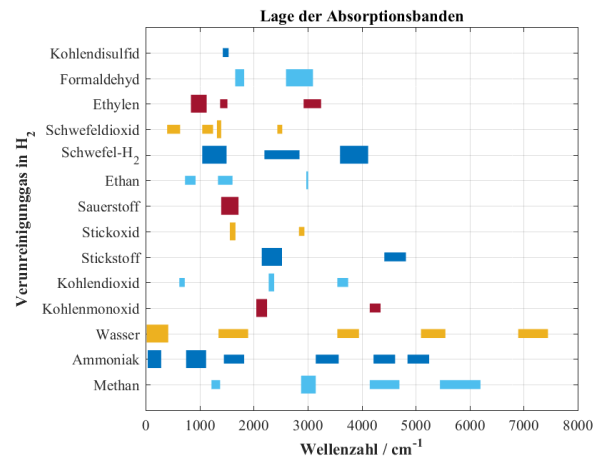


Bild 3 Lage der Absorptionsbanden für wesentliche Fremdgase im Wellenzahlbereich von 0 bis 8000 cm^{-1}

Der Fokus des Systems liegt auf der Quantifizierung der Verunreinigungen Methan, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff sowie Sauerstoff. In Bild 3 ist zu erkennen, dass gerade für diese Gase intensive Absorptionsbanden im Bereich zwischen 2000 bis 4000 cm^{-1} vorliegen. Dieser Beitrag betrachtet beispielhaft die Signalauswertung für Methan. Wie bereits erwähnt, sind die in der SAE-Norm genannten Grenzwerte teils sehr gering. Der Grenzwert für Methan liegt bei 0,1 ppm und stellt damit eine besondere Herausforderung dar.

3 Messdurchführung

Generell wurden die in der Norm spezifizierten Verunreinigungen zunächst bei einer 100-fach größeren Konzentration als die nach Norm zulässige Maximalkonzentration untersucht, um festzustellen, wo die entsprechende Bande liegt und welche Intensität sie aufweist. Dafür wurden Gasmischungen mit Wasserstoff und dem zu untersuchenden Fremdgas in der 100-fachen Maximalkonzentration bestellt und im Prüfstand charakterisiert. In [6, 7, 11] wurde bereits gezeigt, wie die Messungen mit Gasmischungen durchgeführt wurden.

Um im zweiten Schritt kleinere Konzentration untersuchen zu können, wurde der Prüfstand so erweitert, dass gezielt Gemische mit variabler Konzentration im Prüfstand hergestellt werden können. Hierzu wurde im vorhandenen Prüfstand ein zusätzlicher 2 l Kolbenspeicher eingebaut, der über den Druckverstärker von beiden Seiten gefüllt werden kann, siehe Bild 4. Der Kolbenspeicher dient zum einen als Mischgefäß, zudem kann er genutzt werden, um das Gas(gemisch) auf den gewünschten Druck zu bringen. Für das Durchmischen der Gase ist der Durchmesser des

Mischgefäßes entscheidend, damit sich die Gase in akzeptabler Zeit per Diffusion durchmischen. In dünnen Rohrleitungen lassen sich keine turbulenten Strömungen erzeugen, um eine aktive Durchmischung zu gewährleisten.

Bevor das Prüfgas in den Kolbenspeicher eingebracht wird, muss sich der Kolben innerhalb des Speichers an der äußersten Position auf der Seite B befinden. Danach wird das Prüfgas durch die Rohrleitung über V5 bis V16 in den Kolbenspeicher eingelassen. Zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Umgebungsluft sollte diese Strecke bereits mit dem Prüfgas mit einem Druck von ca. 3 bar gefüllt sein. Der Kolbenspeicher wird dann mit dem Prüfgas bis zu einem Druck von 50 bar gefüllt. Dabei muss das Ventil V14 zum Abzug geöffnet sein, damit sich der Kolben auf die Seite A bewegen kann. Es ist darauf zu achten, dass der Druck nur langsam erhöht wird, damit der Kolben innerhalb des Kolbenspeichers nicht schlagartig auf die Seite A prallt. Anschließend wird V16 an der Seite A abgeriegelt. An V5 wird eine Gasflasche mit reinem H₂ (Qualität 6.0) angeschlossen. Nach mehreren Spülschritten wird das Ventil V16 nochmals geöffnet und der Druck in Kolbenspeicher und Restsystem auf 7 bar reduziert. Da die Konzentration des Fremdgases verdünnt werden soll, wird als nächstes reiner Wasserstoff 6.0 in den Kolbenspeicher eingelassen, um den gewünschten Verdünnungsgrad zu erzielen. Für eine Verdünnung um den Faktor 10 wird somit der Gesamtdruck auf rund 70 bar gebracht. So kann beispielsweise eine Prüfgaskonzentration von 10 ppm CH₄ auf 1 ppm CH₄ in H₂ reduziert werden.

Damit innerhalb des Kolbenspeichers eine gleichmäßige Durchmischung vorliegt, lässt man das Gasgemisch innerhalb des Kolbenspeichers eine ausreichende Zeit ruhen. Der Druck der Gasmischung innerhalb des Kolbenspeichers beeinflusst die erforderliche Ruhezeit; bei höherem

Druck ist eine längere Ruhezeit für die Durchmischung erforderlich.

Um das so erzeugte Gasgemisch auf einen hohen Druck zu bringen, wird über die Seite A des Druckverstärkers Stickstoff über V13 eingelassen und der Druck schrittweise erhöht. Das so auf den gewünschten Druck gebrachte Gasgemisch wird in die Gasküvette eingebracht und wiederum nach einer angemessenen Wartezeit mit dem FTIR-Spektrometer vermessen.

4 Auswertung und Ergebnisse

Bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums von H₂ mit 10 ppm CH₄ in Bild 5 sowie dem Abgleich mit der Hitran-Datenbank liegen CH₄-Banden im Bereich von 1200 bis 1400 cm⁻¹ sowie von 2900 bis 3200 cm⁻¹ vor. Während die Bande im Bereich 2900 bis 3200 cm⁻¹ klar erkennbar ist, wird die Bande bei 1200 bis 1400 cm⁻¹ vollständig durch die Wasserstoffbande überdeckt. Diese Wasserstoffbande entsteht durch Stoßprozesse bei hohem Druck, die Stöße führen zu einem temporären Dipolmoment des Wasserstoffs und damit zu einer IR-Absorption.

Es muss daher ein Auswertalgorithmus entwickelt werden, der die CH₄-Banden vom Wasserstoffuntergrund separiert, um die Absorption durch Methan zu quantifizieren. Ausgangspunkt dafür sind Messungen von reinem H₂ bei verschiedenen Drücken bis maximal 900 bar. Alle gemessenen Kurven werden zunächst geglättet (gleitender Mittelwert über zehn Punkte). Da die Messkurven teilweise in ihrer Basislinie verkippt sind und zusätzlich einen Offset besitzen, wird für alle gemessenen H₂-Spektren eine Fitgerade zwischen 2000 und 2500 cm⁻¹ angelegt, wo keine Absorption durch H₂ vorliegt, und die Steigung berechnet.

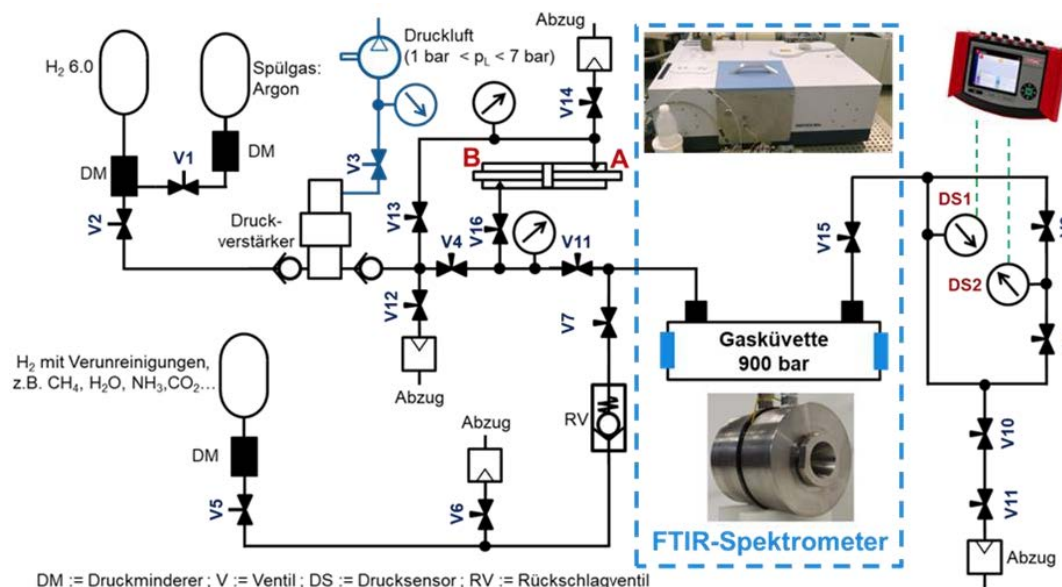


Bild 4 Prinzipskizze des erweiterten Hochdruckprüfstands; der an Ventil V16 angeschlossene Kolbenspeicher erlaubt eine gezielte Verdünnung und Durchmischung von Prüfgasen mit reinem Wasserstoff und damit eine definierte Einstellung auch sehr kleiner Konzentrationen bis in den sub-ppm Bereich

Anschließend wird die komplette H_2 -Kurve linear so korrigiert, dass der Bereich zwischen 2000 und 2500 cm^{-1} näherungsweise auf der Nulllinie liegt. So werden sowohl Offset als auch Verkipfung für jedes Spektrum eliminiert.

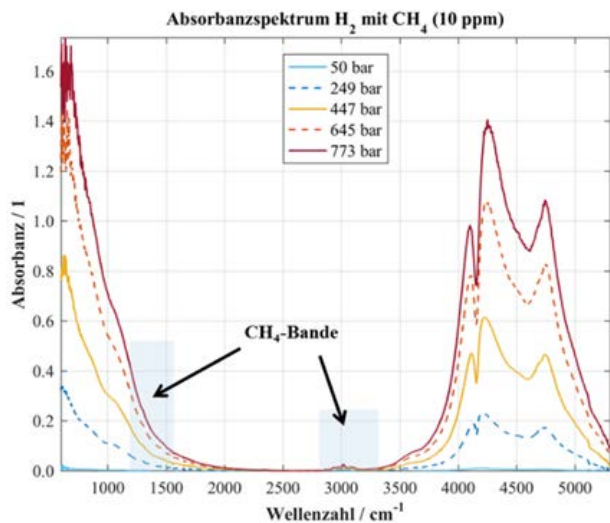


Bild 5 Absorbanzspektren von 10 ppm CH_4 in H_2 6.0 bei verschiedenen Drücken

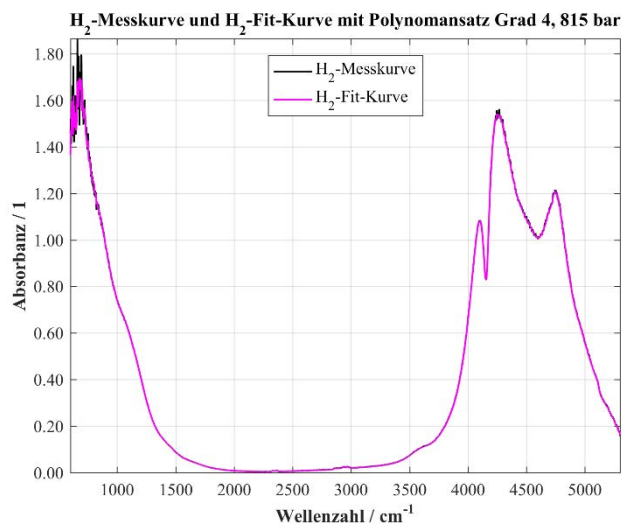


Bild 6 Vergleich zwischen einem direkt gemessenen und einem berechneten H_2 -Spektrum bei 815 bar

Diese Signalvorverarbeitung kann dazu führen, dass einzelne Wellenzahlbereiche negative Absorbanz aufweisen, was unphysikalisch ist. Diese negativen Werte werden daher auf Null gesetzt. Da nicht für alle Drücke reine H_2 -Messkurven vorliegen, aber für die Differenzbildung zwischen von Prüfspektrum und reinem H_2 -Spektrum benötigt werden, werden diese H_2 -Absorptionsspektren für beliebige Drücke berechnet. Hierzu wird für jede Wellenzahl die Absorbanz über den Druck aufgetragen. Dieser Absorbanz-Druck-Verlauf wird mit verschiedenen Ansätzen gefittet. Für die aufgenommenen reinen Wasserstoffspektren hat sich gezeigt, dass ein Polynom 4. Grades den kleinsten relativen Fehler ergibt. Nach diesem Fit für jede Wellen-

zahl ergibt sich schließlich eine Datenbank mit Wasserstoffspektren für Drücke von 0 bis 900 bar im Wellenzahlbereich zwischen 500 bis 5300 cm^{-1} . Der Vergleich zwischen einem direkt gemessenen und einem berechneten H_2 -Spektrum bei einem Druck von 815 bar in Bild 6 zeigt die hohe Qualität dieses Fitansatzes.

Ähnlich werden auch die Messkurven mit den Prüfgasen verarbeitet. Die gemessenen Absorptionsspektren werden identisch wie zuvor die H_2 -Spektren geglättet. Danach wird jeweils die Messkurve des Prüfgases und das für denselben Druck berechnete H_2 -Spektrum eingelesen und im Wellenzahlbereich zwischen 2500 bis 2800 cm^{-1} zur Deckung gebracht. Dieser Wellenzahlbereich wurde ausgewählt, weil dort für keine Absorptionsbanden der relevanten Prüfgase vorliegen, siehe Bild 3, und so ein Offsetabgleich der Kurven sinnvoll möglich ist.

Bild 7 zeigt ein Absorptionsspektrum mit Prüfgas (10 ppm CH_4 in H_2) und das berechnete H_2 -Spektrum nach den entsprechenden Anpassungen. Die CH_4 -Banden im Wellenzahlbereich von 1200 bis 1400 cm^{-1} bzw. von 2850 bis 3200 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Zwischen 1350 und 1900 cm^{-1} fällt eine stärkere Streuung der Kurven auf, hierbei handelt es sich um eine Absorptionsbande von Wasser. Um die CH_4 -Spektren von dem Wasserstoffspektrum zu separieren, wird der Bereich um die CH_4 -Absorbanzbande sowie ein kleiner Teil rechts und links der Bande aus beiden Kurven ausgeschnitten. Nun wird die Absorptionsbande mit Prüfgas nochmal rechts und links an das berechnete H_2 -Spektrum mit jeweils 20 Messpunkten angepasst, bevor dann eine Differenzbildung zwischen Messkurve und H_2 -Spektrum durchgeführt wird.

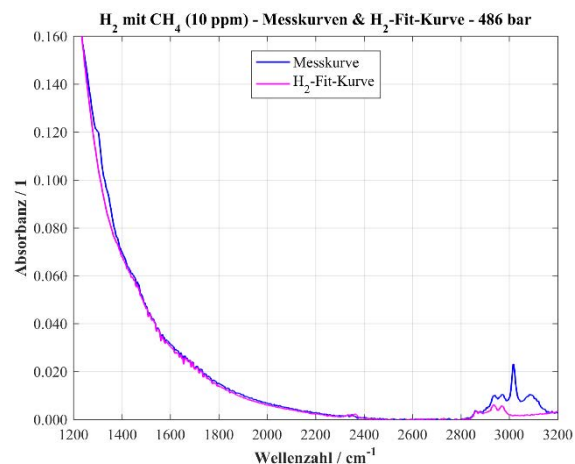


Bild 7 Vergleich eines gemessenen Prüfgasspektrums (10 ppm CH_4 in H_2) und einer berechneten H_2 -Spektrum bei gleichem Druck (486 bar)

4.1 CH_4 -Bande 1 (1200 bis 1400 cm^{-1})

In Bild 8 ist die Methan-Bande bei einer Konzentration von 10 ppm im Wellenzahlbereich von 1200 bis 1400 cm^{-1} nach der Subtraktion der H_2 -Absorptionsbande dargestellt. Die CH_4 -Absorptionsbande, die in Bild 5 und 7 deutlich von der Flanke der H_2 -Bande überdeckt wird, wird durch den Auswertalgorithmus deutlich separiert. Bei niedrigeren Drücken (50, 249 und 447 bar) ist die charakteristische Struktur der Methan-Bande, wie sie in der Literatur bei

Normaldruck gezeigt wird, noch gut erkennbar. Bei hohem Druck (hier 645 und 773 bar) verschmiert die Absorptionslinie durch die Linienverbreiterung zunehmend, so dass nur noch ein einzelner Peak erkennbar ist.

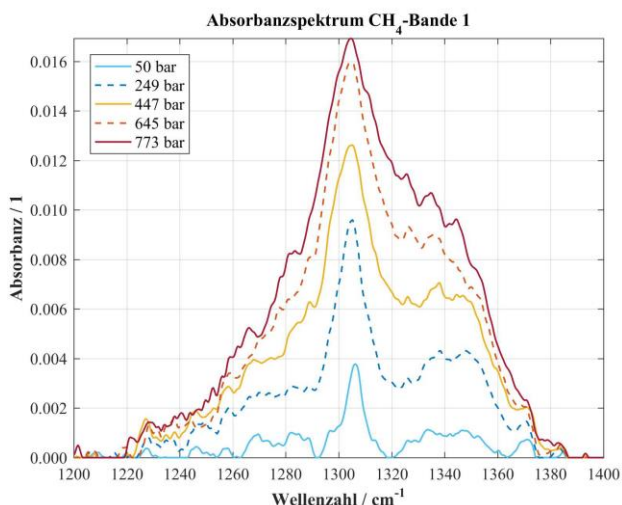


Bild 8 CH₄-Absorptionsbande (10 ppm in H₂) im Wellenzahlbereich zwischen 1200 bis 1400 cm⁻¹ für Drücke zwischen 50 und 773 bar nach Korrektur des H₂-Untergrunds; man beachte die etwa um den Faktor 100 geringere Absorbanz im Vergleich zu Wasserstoff, siehe Bild 6

Bei einer Konzentration von 1 ppm ist die Methan-Bande im Bereich zwischen 1200 bis 1400 cm⁻¹ nicht mehr eindeutig erkennbar, allerdings ist die erhöhte Absorbanz im Vergleich zu den Bereichen unterhalb 1200 cm⁻¹ und oberhalb 1400 cm⁻¹ weiter deutlich sichtbar. Im Vergleich zur Messung bei 10 ppm ist die Streuung deutlich größer. Bei einer Konzentration von 0,1 ppm konnte die Methan-Bande nicht mehr eindeutig lokalisiert werden.

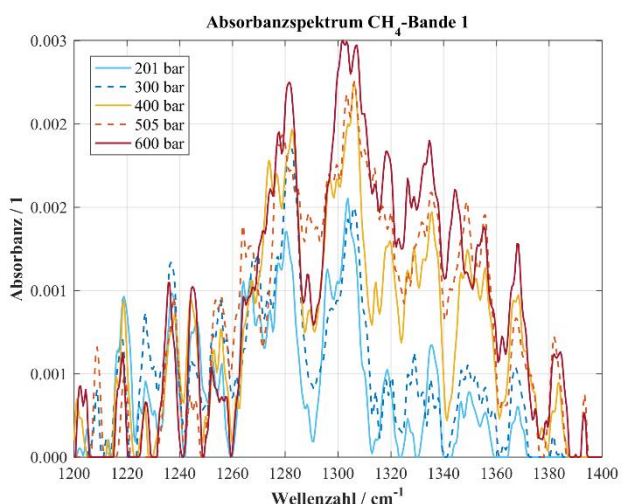


Bild 9 CH₄-Bande bei einer Konzentration von 1 ppm für Drücke zwischen 201 und 600 bar nach Korrektur des H₂-Untergrunds im Wellenzahlbereich zwischen 1200 bis 1400 cm⁻¹

Zur Berechnung der integralen Fläche wurde für die in Bild 8 und 9 gezeigten Absorptionsspektren nur der Bereich zwischen 1285 bis 1320 cm⁻¹ und somit der zentrale Peak der CH₄-Absorptionsbande herangezogen.

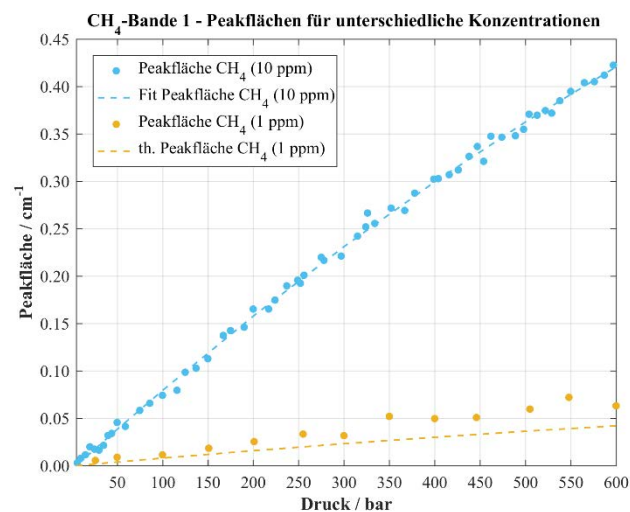


Bild 10 CH₄-Peakfläche im Bereich 1285 bis 1320 cm⁻¹ für Konzentrationen von 10 bzw. 1 ppm sowie Fitgerade bei 10 ppm und berechnete theoretische Kurve bei 1 ppm

Bei kleinen Konzentrationen ist die IR-Absorption in guter Näherung linear zur Konzentration. Daher sollte sich die Kalibrierkurve für eine Konzentration von 1 ppm aus der Kurve für 10 ppm CH₄ in H₂ leicht berechnen lassen. In Bild 10 zeigen die blauen Punkte jeweils die gemessene integrale Absorption im Wellenzahlbereich zwischen 1285 bis 1320 cm⁻¹ bis 600 bar bei einer Konzentration von 10 ppm. An diese Punkte wird ein Polynom mit dem Grad 2 gefittet, das in Bild 10 als blau gestrichelte Linie dargestellt ist. Die gelbe gestrichelte Kurve ergibt sich aus der blau gestrichelten Fit-Kurve durch Verkleinerung um den Faktor Zehn, in Bild 10 ist dies als theoretische Kalibrierkurve bei 1 ppm bezeichnet. Die gemessenen gelben Punkte stellen jeweils die integrale Absorption im gleichen Wellenzahlbereich zwischen 1285 bis 1320 cm⁻¹ dar. Es ist zu erkennen, dass die gelben Punkte nicht exakt auf theoretischen Fitkurve liegen, sondern meist deutlich höher. Bei den sehr geringen Konzentrationen wirken sich bereits kleinere Ungenauigkeiten bei der Versuchsdurchführung, beispielsweise beim Mischen von Prüfgas mit dem reinem Wasserstoff 6.0 bereits deutlich aus, zudem ist das Signalrauschen und die Unsicherheit beim Fitten deutlich größer. Die geringe Streuung der blauen Messpunkte um die Fitgerade zeigt jedoch, dass eine Messung mit einer Unsicherheit deutlich kleiner 1 ppm möglich ist mit dem gezeigten Messaufbau.

4.2 CH₄-Bande 2 (2900 bis 3200 cm⁻¹)

Ähnlich wie zuvor zeigt Bild 11 die zweite CH₄-Bande im Wellenzahlenbereich von 2850 bis 3200 cm⁻¹ bei einer Konzentration von 10 ppm nach Korrektur des H₂-Untergrunds. Auch hier ist die charakteristische Form der CH₄-Absorptionslinie wie sie in der Literatur zu finden ist, gut zu erkennen.

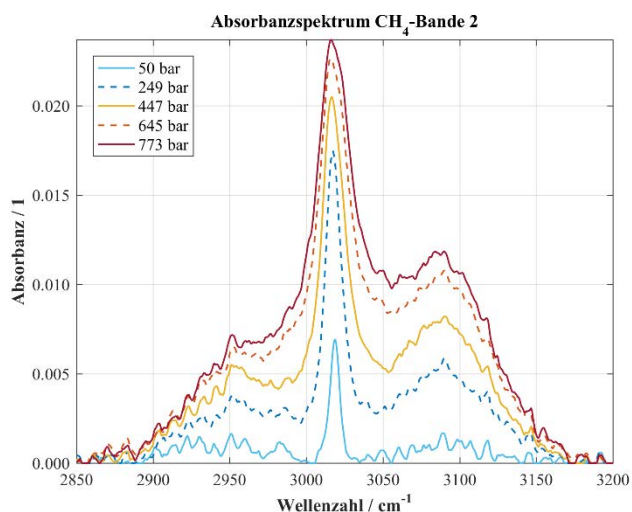


Bild 11 CH₄-Bande (10 ppm in H₂) im Wellenzahlbereich zwischen 2850 bis 3200 cm⁻¹ für Drücke zwischen 50 und 773 bar nach Korrektur des H₂-Untergrunds

In Bild 12 sind die Messkurve mit Methan, die berechnete H₂-Untergrundkurve sowie die Differenz beider Kurven dargestellt. In der berechneten H₂-Kurve zeigt sich im Bereich zwischen 2850 bis 3000 cm⁻¹ eine Absorptionsbande, die nicht eindeutig einem Gas zugeordnet werden kann. Vermutlich handelt es sich um eine unbekannte Verunreinigung im Wasserstoff (Reinheit 6.0, d.h. Verunreinigungen bis 1 ppm sind möglich). Auch diese Bande wird durch die H₂-Untergrundkorrektur nahezu vollständig eliminiert, unterschiedliche Verunreinigungen bei der Referenzmessung im Vergleich zur Messung mit Prüfgas lassen sich aber nicht kompensieren.

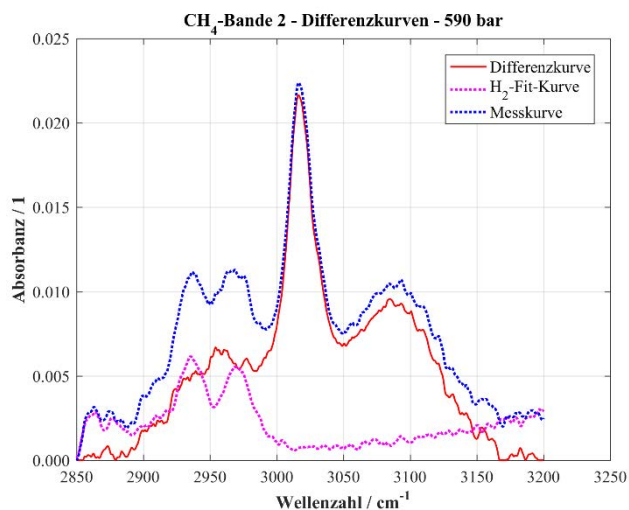


Bild 12 CH₄-Absorptionsbande (10 ppm in H₂) ohne (blau) und mit (rot) H₂-Untergrundkorrektur sowie berechneter H₂-Untergrund (magenta) bei 590 bar

Im Gegensatz zur CH₄-Bande bei einer Konzentration von 10 ppm ist der charakteristische Verlauf bei 1 ppm in Bild 13 nicht mehr eindeutig zu erkennen, vor allem be-

dingt durch die wesentlich stärkere Streuung, speziell unterhalb von 2925 cm⁻¹ sowie oberhalb von 3050 cm⁻¹. Der Peak bei 2975 cm⁻¹ ist nicht durch das Methan hervorgerufen, sondern resultiert aus der Differenzbildung der Messkurve mit dem berechneten H₂-Untergrund, wie in Bild 14 deutlich zu erkennen.

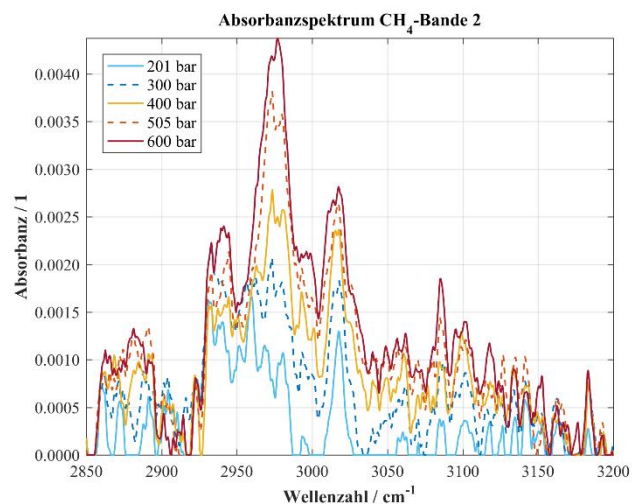


Bild 13 CH₄-Bande (1 ppm in H₂) im Wellenzahlbereich zwischen 2850 bis 3200 cm⁻¹ für Drücke zwischen 201 und 600 bar nach Korrektur des H₂-Untergrunds

Deswegen wird ähnlich wie bei der Methan-Bande 1 (1200 bis 1400 cm⁻¹) auch für die zweite Bande im Bereich von 2850 bis 3200 cm⁻¹ nur der zentrale Peak ausgewertet. Die Grenzen für den Integrationsbereich liegen bei 3000 cm⁻¹ und 3050 cm⁻¹, dort ist der Methanpeak trotz des Untergrunds in Bild 14 gut erkennbar.

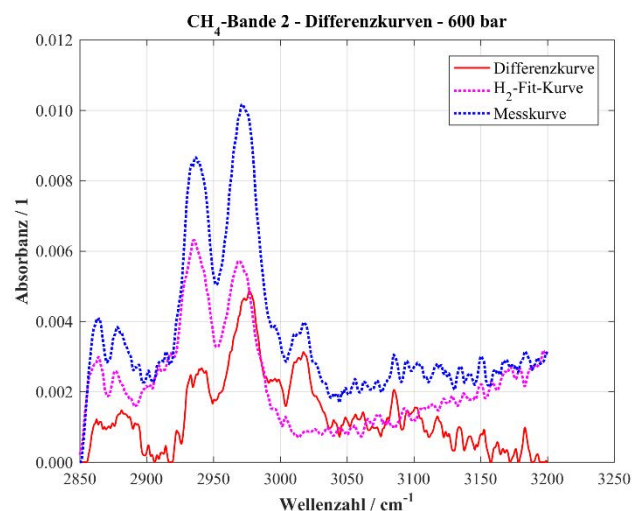


Bild 14 CH₄-Absorptionsbande (1 ppm in H₂) ohne (blau) und mit (rot) H₂-Untergrundkorrektur sowie berechneter H₂-Untergrund (magenta) bei 600 bar

Bild 15 zeigt, dass die gemessene integrale Fläche recht gut mit der theoretisch berechneten Peakfläche aus der Messung bei 10 ppm CH₄ übereinstimmt. Allerdings zeigen

sich über den Druckverlauf deutliche Unterschiede: während die gemessene Peakfläche bei niedrigen Drücken bis 300 bar immer unterhalb der theoretischen Kurve liegt, liegen die Messwerte für hohe Drücke ab 400 bar immer darüber.

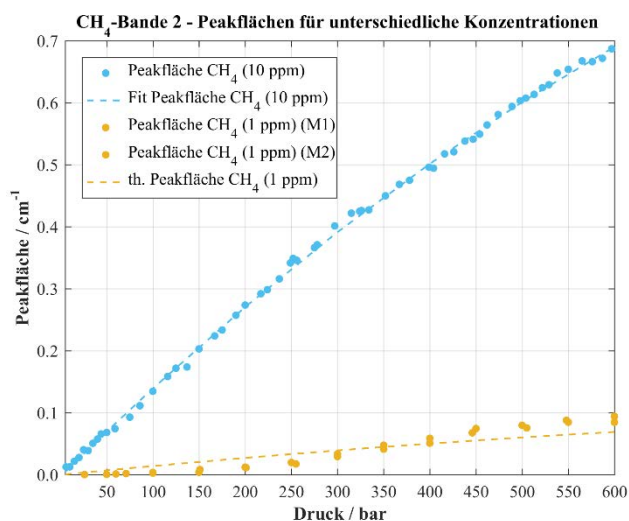


Bild 15 Peakfläche für CH₄ im Bereich von 3000 bis 3050 cm⁻¹ für die Konzentration 10 ppm und 1 ppm sowie berechnete Fitgeraden zum Vergleich bzgl. der Konzentration

5 Fazit und Ausblick

Mit der Erweiterung des Prüfstands durch einen Kolbenspeicher, der als Mischbehälter dient und gleichzeitig zur Druckerhöhung des Gasgemisches genutzt wird, können gezielt verschiedene Konzentrationen eingestellt und prinzipiell auch Gemische mit mehreren Verunreinigungen präpariert werden. In diesem Beitrag wurden exemplarisch Messungen an verdünnten Gasgemischen mit 1 ppm CH₄ in H₂ gezeigt, die aus H₂ 6.0 und einem Prüfgas mit 10 ppm CH₄ in H₂ gemischt wurden. Sowohl für das unverdünnte Prüfgas als auch das verdünnte Gasgemisch wurden Infrarotabsorptionsspektren über einen weiten Druckbereich bis maximal 773 bar gemessen.

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem vorgeschlagenen Auswertalgorithmus basierend auf einer Untergrundkorrektur mittels gefitteter H₂-Spektren auch kleinste Absorptionspeaks vor dem Hintergrund der intensiven Wasserstoff-Absorptionsbanden herausgefiltert werden können. Für das Beispiel Methan ergeben sich in den Bereichen 1200 bis 1400 cm⁻¹ und 2900 bis 3200 cm⁻¹ Absorptionsbanden, die zumindest bei einer Konzentration von 10 ppm in ihrer Lage und Form eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten aufweisen.

Wie theoretisch erwartet, konnte experimentell bestätigt werden, dass die Absorption bei kleinen Konzentrationen in guter Näherung linear zur Konzentration ist. Dies wurde zuvor bereits für weitere Verunreinigungen, beispielsweise NH₃, CO oder CO₂, gezeigt. Bei einer weiteren Verdünnung des Methans auf 0,1 ppm konnten die CH₄-Banden nicht mehr eindeutig im Spektrum identifiziert werden.

Aus der Streuung der Messwerte um die Fitkurve lässt sich aber eine geringe Messunsicherheit von kleiner 1 ppm für CH₄ mit der verwendeten Messküvette abschätzen. Eine optimierte Messanordnung mit längerer Messstrecke sollte ein nochmals geringeres Detektionslimit ermöglichen. Die mit dem gezeigten Versuchsaufbau gewonnenen Ergebnisse können insgesamt zur Auslegung eines online-fähigen IR-Messsystems genutzt werden, zudem ist mit dem Prüfstand eine Kalibrierung von Messsystemen im relevanten Konzentrations- und Druckbereich möglich. Zudem kann der Messaufbau auch zur Überprüfung von allgemeinen Prüfgasen genutzt werden, zumindest solange die Spurengase IR aktiv sind.

6 Danksagung

Die zugrunde liegenden Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über den Projektträger PTJ im Rahmen des Projekts HALMa (H₂ – und Kationen-Kontamination: Alterungseffekte, Material und Sensorentwicklung; Teilvorhaben: Entwicklung und Erprobung von Messprinzipien zur H₂-Qualitätsüberwachung) gefördert.

7 Literatur

- [1] Wasserstoff – Schlüssel zur Energiewende Beispiele aus Nordrhein-Westfalen von der Herstellung bis zur Nutzung, Energie Agentur NRW GmbH, 2018.
- [2] Hebling, M. et al.: Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland, 2019.
- [3] <https://h2.live/>, Stand 01.03.2022.
- [4] SAE J 2719: Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles.
- [5] <https://www.creos-net.de/das-unternehmen/unternehmen/wasserstoff>, Stand 01.03.2022.
- [6] Schott, M. Schütze, A.: Modulares IR-Messsystem zur Überwachung der Wasserstoffqualität für Brennstoffzellenfahrzeuge, 13. Dresdner Sensor-Symposium, 2017, ISBN 978-3-9816876-5-1.
- [7] Schott, M.; Schütze, A.: Ermittlung von CO- und NH₃-Absorptionsspektren in Wasserstoff bei hohem Druck zur Auslegung eines modularen IR-Messsystems, 14. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, 2019, doi: 10.5162/14dss2019/2.3.
- [8] Brysch, A. T.: Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen bei der Roheisenerzeugung: Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, 2004.
- [9] <https://hitran.iao.ru/>, Stand 02.03.2022.
- [10] <https://www.gasmet.com/de/>, Stand 02.03.2022.
- [11] Schott, M.; Schütze, A.: Entwicklung eines Hochdruckprüfstands für NDIR-Messungen zur Verunreinigungsbestimmung in Wasserstoff für Drücke bis 900 bar, 20. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2019, Nürnberg, doi 10.5162/sensoren2019/5.2.2.