

Ermittlung von CO- und NH₃-Absorptionsspektren in Wasserstoff bei hohem Druck zur Auslegung eines modularen IR-Messsystems

Marco Schott¹ und Andreas Schütze^{1,2}

¹Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik gGmbH, Saarbrücken, Deutschland

²Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Saarbrücken, Deutschland

Kontakt: M.Schott@ZeMA.de

Einleitung

Wasserstoff (H₂) nimmt eine immer größer werdende Rolle als Energieträger ein und trägt vor allem zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes bei. H₂ kann durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. So können erneuerbare Energien, speziell Wind- und Sonnenenergie, verwendet werden, um mittels Elektrolyse aus elektrischer Energie H₂ zu gewinnen, siehe Abbildung 1. H₂ kann in einem Hochdrucktank gespeichert und bei Bedarf wieder in elektrische Energie zurückgewandelt werden. Diese Speicherfähigkeit ist ein wesentlicher Baustein für die Energiewende. Aber auch im Mobilitätssektor, im Straßen- wie auch Schienenverkehr, kann durch Substitution von konventionellen Verbrennungsmotoren mit Brennstoffzellen-basierten Antriebe ein entscheidender Beitrag zur CO₂-Reduzierung geleistet werden.

Dabei hat die Wasserstoffqualität einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und die Langlebigkeit der Brennstoffzelle. Selbst kleinste Verunreinigungen im (sub-)ppm-Bereich können bereits dramatische Folgen vom Leistungsabfall bis zum Totalausfall verursachen. Störgase können durch Umwandlungsprozesse, Lagerung oder auch Transport in den Wasserstoff gelangen. Beispielsweise bewirkt Ammoniak (NH₃) eine irreversible Reduzierung der Protonenleitfähigkeit des Ionomers, Kohlenmonoxid (CO) verursacht eine schwere Katalysatorvergiftung; beides beeinflusst die Leistungsfähigkeit des Brennstoffzellen-Antriebsstrangs erheblich [1]. Um solche Störgase zuverlässig zu detektieren und somit eine Aussage über die Wasserstoffqualität zu erhalten, wird ein Sensorsystem benötigt, das relevante Verunreinigungen im (sub-)ppm-Bereich online messen kann. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ein Messsystem basierend

auf Infrarot (IR)-Absorption prinzipiell geeignet ist, eine Vielzahl von Verunreinigungen zu detektieren und zu quantifizieren [2, 3]. Für die Auslegung eines modularen IR-Messsystems muss die gasspezifische Absorption der maßgeblichen Verunreinigungen bekannt sein. Um die geforderten niedrigen Grenzwerte [4] zu erreichen, soll die IR-Absorption in H₂ bei hohem Druck von bis zu 900 bar gemessen werden. Diese Drücke liegen in H₂-Tankstellen ohnehin vor, so dass eine unmittelbare Integration in das Tankstellensystem möglich ist. Bei hohem Druck treten allerdings noch weitere Effekte wie Druckverbreiterung und -verschiebung der Absorptionsbanden auf, die bei der Auslegung des Messsystems berücksichtigt werden müssen. Vor allem zeigen bei derartig hohen Drücken aber auch normalerweise nicht IR-aktive Gase, insbesondere Wasserstoff selbst, aber auch Stickstoff, Absorptionsbanden, die bei der Auslegung und der Signalauswertung berücksichtigt werden müssen, auf. Mit Hilfe eines selbst entwickelten Hochdruckprüfstands wird ein definiertes Gaskemisch aus reinem Wasserstoff mit verschiedenen Verunreinigungen in einer Gasküvette unter hohem Druck gesetzt und die IR-Spektren bei unterschiedlichen Druckstufen mit einem hochauflösenden FTIR-Spektrometer erfasst. Diese Untersuchungen dienen zur Auslegung eines Mehrkanal-IR-Messsystems für folgende Feldversuche.

Grundlagen

Auf der Grundlage eines bereits entwickelten Sensorsystems zur Überprüfung der Ölqualität [6], [7] soll ein onlinefähiges Messsystem entwickelt werden, das die Qualität von Wasserstoff (H₂) überprüfen soll. Das System soll dabei auf der NDIR-Absorption beruhen und Verunreinigungen im (sub-)ppm-Bereich nachweisen können.

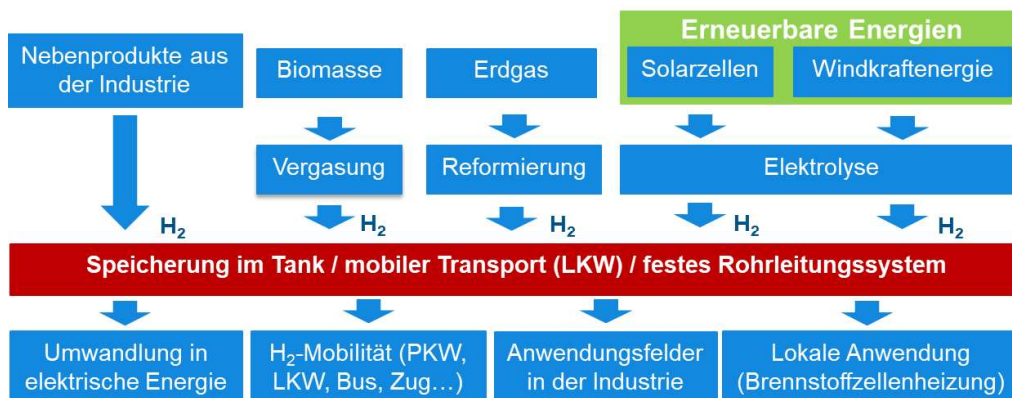


Abb. 1: Produktion und Anwendungsfelder für Wasserstoff (H₂)

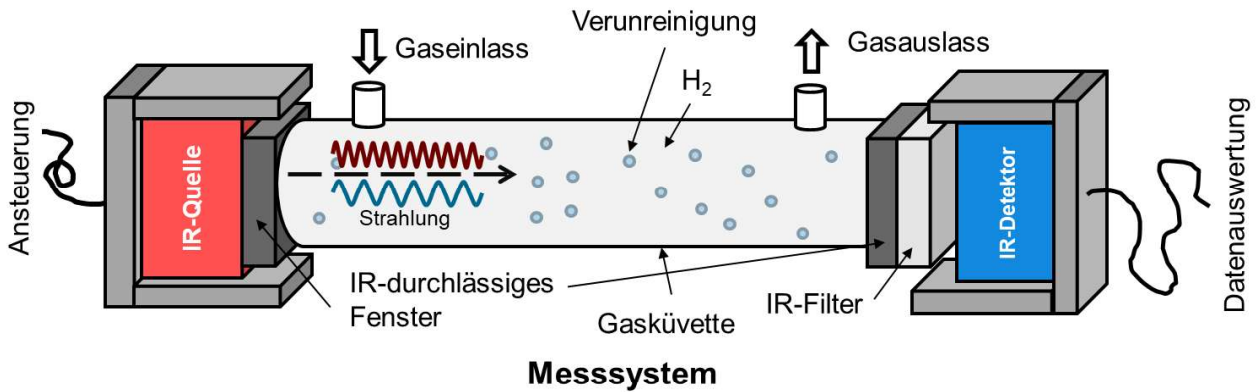


Abb. 2: Prinzipskizze des NDIR-Messsystems zur H_2 -Qualitätsüberwachung

Das Messsystem funktioniert so, dass eine IR-Quelle Strahlung durch die IR-durchlässigen Germaniumfenster und eine Gasküvette hindurchsendet. Am anderen Ende befindet sich ein IR-Detektor, der die transmittierte Energie aufnimmt. Die Differenz aus gesendeter und transmittierter Energie erlaubt einen Rückschluss auf die Konzentration der in der Messstrecke befindlichen Gasmoleküle. Absorbierende Gasmoleküle nehmen nur bei bestimmten Wellenlängen Energie auf. Zwischen IR-Detektor und Ausgangsfenster der Gasküvette befindet sich zusätzlich ein IR-Filter. Durch Verwendung eines miniaturisierten, durchstimmbaren Fabry-Perot-Filters [8] kann ein eingeschränkter Spektralbereich untersucht werden. Dadurch können einzelne Absorptionslinien einem oder mehreren Gasmolekülen zugeordnet werden.

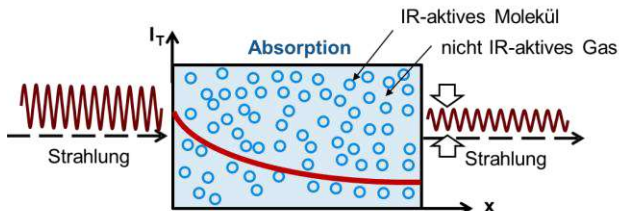


Abb. 3: Absorption in einer Gasküvette

Das physikalische Messprinzip beruht auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz [9]:

$$I_T = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot x) \quad (1)$$

Dabei beschreibt I_T die Intensität des transmittierten und I_0 die des einfallenden Lichtes. Der dekadische Extinktionskoeffizient wird durch $\varepsilon(\lambda)$, die Konzentration durch c und die Küvettenlänge durch x beschrieben.

Aufgrund der geringen Grenzwerte für die Verunreinigungen wird bei Umgebungsdruck bei einer Weglänge von unterhalb einem Meter nur sehr wenig Energie absorbiert, sodass hiermit kein ausreichendes Signal erfasst werden kann. Um die Teilchenanzahl zu erhöhen, wird der hohe Druck, der sowieso im Hochdruckspeicher einer H_2 -Tankstelle vorliegt, ausgenutzt. Dadurch wird die Gesamtzahl der Gasmoleküle in der Messstrecke bei gleicher Konzentration der Verunreinigung erhöht, siehe Abbildung 4, und somit die Signalintensität erhöht.

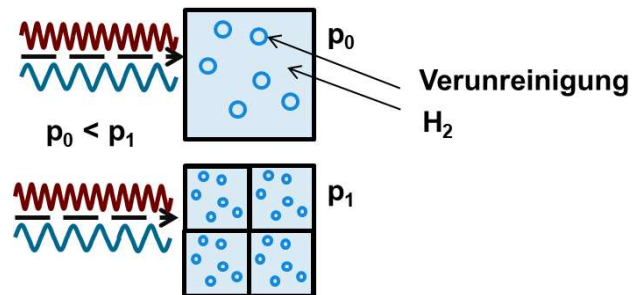


Abb. 4: Erhöhung der Gasmolekülanzahl durch Druckerhöhung bei gleichbleibender Konzentration

Eine Gasabsorptionslinie lässt sich beispielweise durch eine Verteilung um eine bestimmte Wellenzahl anhand der Form, Breite und Höhe beschreiben. Ebenso kann die eingeschlossene Peakfläche (Integral der Absorbanz) als Merkmal verwendet werden. Durch die Druckerhöhung kommen zwei weitere Effekte hinzu. So verbreitert sich die Verteilung bei zunehmendem Druck (Druckverbreiterung Δv_c) und gleichzeitig verschiebt sich das Maximum (Druckverschiebung Δv_0) [10]. Diese Effekte müssen für die Absorptionsspektren untersucht, siehe Abbildung 5, und bei der Auslegung des Sensorsystems berücksichtigt werden.

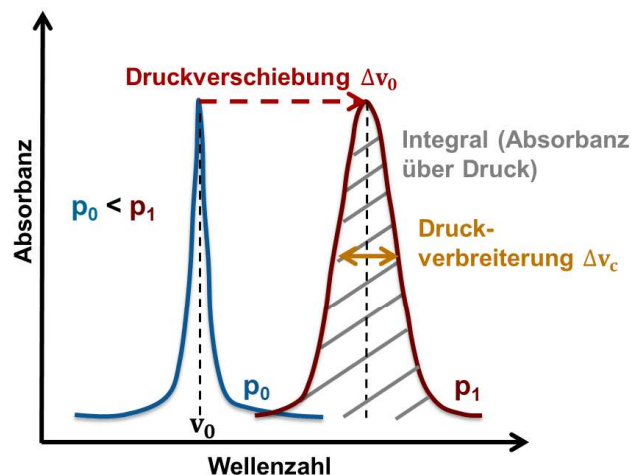


Abb. 5: Druckverbreiterung und -verschiebung bei erhöhtem Druck nach [10]

Nicht alle Gasmoleküle können Lichtstrahlung absorbieren. Nur Moleküle, die ein permanentes oder induziertes Dipolmoment besitzen, sind IR-aktiv und können durch Strahlung zum Schwingen angeregt werden. Homonukleare Gasmoleküle, insbesondere Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sind bei normalen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck) nicht IR-aktiv und weisen somit keine Absorptionsbande auf. Durch eine Erhöhung des Drucks wird allerdings die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße der Gasmoleküle erhöht, wodurch auch bei homonuklearen Molekülen kurzzeitig ein Dipolmoment induziert wird, so dass wieder eine Wechselwirkung mit Strahlung der passenden Resonanzfrequenz erfolgen kann, was letztlich zu einer IR-Absorptionsbande führt. Wegen der hohen H_2 -Konzentration muss daher untersucht werden, ob die entstehenden H_2 -Banden die Banden der relevanten Verunreinigungen überdecken. Andererseits kann so aber auch eine Verunreinigung des H_2 mit N_2 oder O_2 untersucht werden. Von Interesse ist hier besonders N_2 , da dieses Gas sehr preiswert ist und dem H_2 zugemischt werden kann, um den Gewinn zu steigern.

Messdurchführung

Um die Absorptionsbanden für die relevanten Verunreinigungen bei hohen Drücken messen zu können, wurden ein Hochdruckprüfstand, siehe Abbildung 6, und eine Hochdruckküvette entwickelt. Die Küvette wird mit dem Prüfgas gefüllt und mit Hilfe des Hochdruckverstärkers (GPS 144, Firma Hydratron) auf den gewünschten Druck gebracht. Die zu untersuchenden Prüfgasgemische wurden so ausgewählt, dass die Konzentration der Verunreinigung 100 oder 1000 mal höher ist als die Konzentration, die in der SAE Norm [4] als Grenzwert angegeben wird. Im Prüfstand können diese Gasgemische mit reinem H_2 verdünnt und auf hohen Druck (bis zu 900 bar) gebracht werden. Deutlich über den Grenzwerten liegende Verunreinigungskonzentration wurden gewählt, um eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden zu ermöglichen.

Für die hier gezeigten Messungen, bei denen keine zusätzliche Verdünnung erfolgte, wird das Prüfgas direkt an V2 angeschlossen, die zweite Linie ab V7 abgeriegelt (s. Abb. 6). Für die Messungen wurde das Gasgemisch auf den gewünschten Maximaldruck gebracht und durch die am Ende angebrachte kaskadierte Ventilschaltung (V10, V11) stufenweise abgelassen. Zwischen Gasküvette und Ventilschaltung sind zwei Drucksensoren angebracht. DS1 misst Drücke bis 900 bar, während DS2 kleinere Drücke bis 16 bar misst und zur genauen Befüllung der Küvette mit Prüfgasgemischen verwendet wird, bevor diese mit reinem Wasserstoff auf hohen Druck gebracht werden. Der zeitliche Verlauf der Drücke wird mit einer Datenerfassung (HMG3010) aufgezeichnet.

Die Gasküvette, eingebaut in einem FTIR-Spektrometer (Vertex 80v, Bruker), hat eine optische Weglänge von 4 cm und ist durch zwei IR-durchlässige Germaniumfenster abgetrennt. Die Fenster sind jeweils 2 mm dick und sind im Bereich von 1,85 bis 23 μm transparent.

Messergebnisse für Wasserstoff mit 10 ppm Kohlenmonoxid

Mit Hilfe des Hochdruckprüfstandes wurde Wasserstoff 6.0 mit einer Beimengung von rund 10 ppm Kohlenmonoxid untersucht. Die Lage der CO - und H_2 -Absorptionsbanden wurde bereits in [5] im Wellenzahlbereich zwischen 1000 bis 5000 cm^{-1} bis zu einem Druck von 555 bar gezeigt. Für die hier gezeigten Ergebnisse wurden nun Drücke bis rund 850 bar untersucht und der Spektralbereich auf 500 bis 5300 cm^{-1} erweitert. Vor jeder Messung wurde das Rohrleitungssystem zunächst gereinigt. Dazu wurde das gesamte Rohrleitungssystem mit dem zu untersuchenden Prüfgas bis zu einem Druck von rund 80 bar gefüllt. Anschließend wurde der Druck mit der kaskadierten Ventilschaltung auf rund 10 bar reduziert. Dieser Vorgang wurde insgesamt viermal durchgeführt, wobei jeweils mit dem FTIR-Spektrometer eine Messung durchgeführt wurde, um die Reinheit zu prüfen.

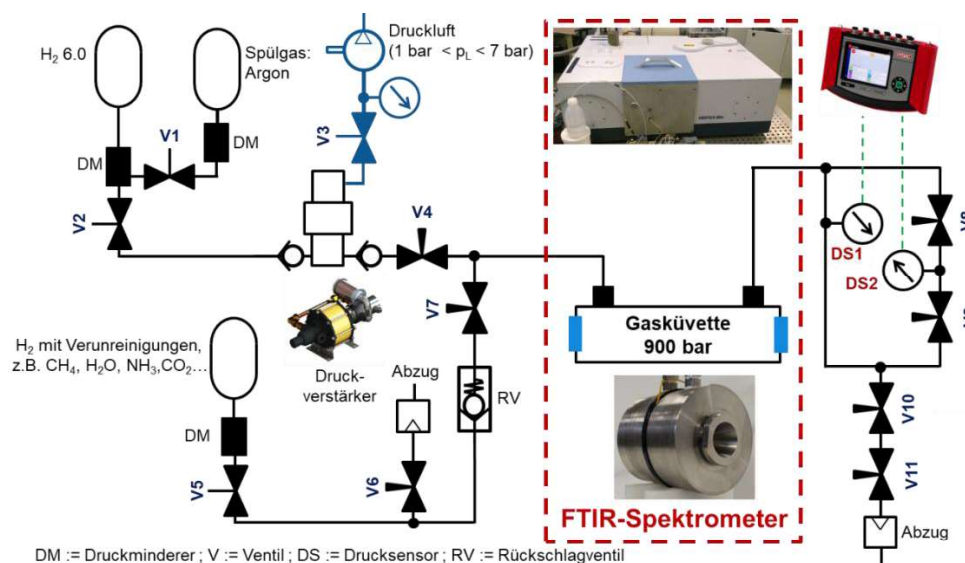


Abb. 6: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur Erfassung von Absorptionsspektren für Drücke bis zu 900 bar

Erst dann wird der gewünschte Druck, hier rund 850 bar, eingestellt und nach einer Wartezeit von 10 Minuten die erste Messung vorgenommen. Durch schrittweise Druckreduktion werden danach bei unterschiedlichen Drücken Absorptionsspektren aufgenommen. Abbildung 7 zeigt exemplarisch fünf Messkurven bei Drücken zwischen 49 und 844 bar. Die Daten bestätigen die Ergebnisse früherer Messungen [5]. Durch den vergrößerten Spektralbereich zeigt sich, dass die Wasserstoffbande im Bereich von 500 bis 2000 cm^{-1} eine größere maximale Absorbanz aufweist als die Bande zwischen 3550 und 5300 cm^{-1} .

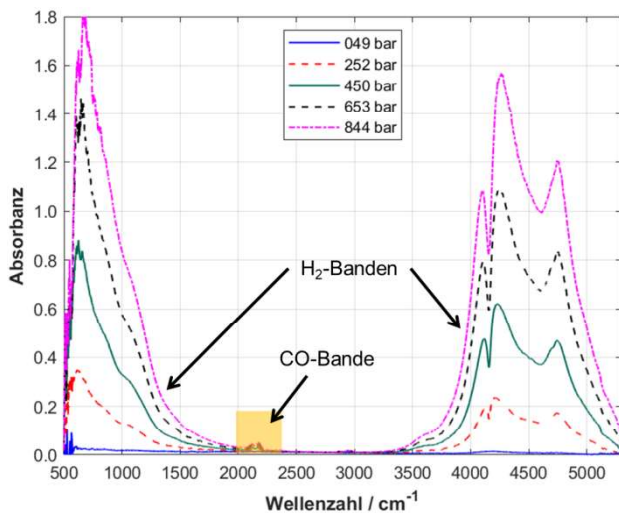


Abb. 7: Absorptionsspektren von Wasserstoff mit 10 ppm CO im Druckbereich von 49 bis 844 bar

Trägt man die integrierte Peakfläche für die Wasserstoffbande zwischen 3550 und 5300 cm^{-1} über den Druck auf, siehe Abbildung 8, so zeigt sich, dass erst bei Drücken über ca. 40 bar eine nennenswerte Absorption durch H_2 auftritt. Bei zunehmendem Druck steigt die Absorption zunächst stark an und geht bei weiter zunehmendem Druck schließlich in einen nahezu linearen Anstieg über.

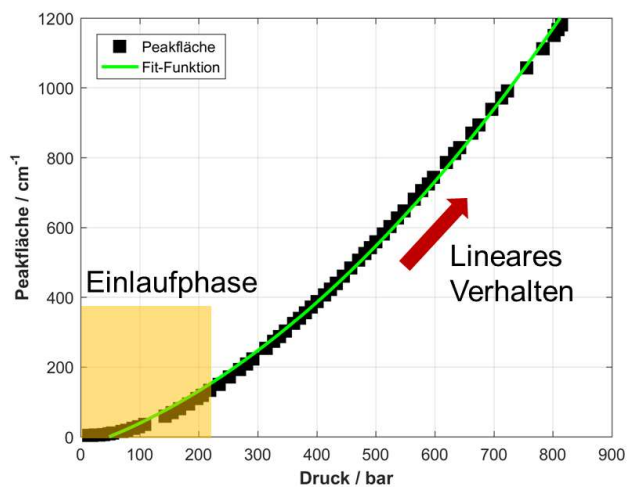


Abb. 8: Peakfläche für H_2 über den Druck von 0 bis 844 bar

Die CO-Absorptionsbande liegt im Bereich zwischen 2050 und 2250 cm^{-1} und wird vom Rand der starken H_2 -Bande teilweise überlagert. Um die CO-Bande auswerten zu können, muss daher eine Korrektur der Daten vorgenommen werden.

Anhand einer zuvor durchgeführten Messreihe für reinen Wasserstoff 6.0 wurden H_2 -Absorptionskurven für unterschiedliche Drücke bestimmt. Diese Kurven werden von den bei gleichem Druck gemessenen Absorptionsspektren mit Verunreinigung abgezogen, um so das Absorptionsspektrum der Verunreinigung allein herauszufiltern. Abbildung 9 zeigt das Vorgehen, die Schritte 1. bis 3. müssen nur einmal durchgeführt werden, um das druckabhängige Absorptionsspektrum von H_2 zu bestimmen.

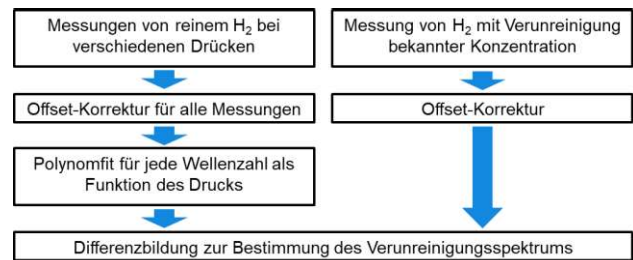


Abb. 9: Vorgehen zur Separierung der Absorptionsspektren von H_2 -Untergrund und Verunreinigungen

Abbildung 10 zeigt exemplarisch einige CO-Absorptionsspektren nach Korrektur des H_2 -Untergrunds, wieder für Drücke von 49 bis 844 bar. Lage und Verlauf der Banden stimmen mit Literaturdaten [11] überein und bestätigen das Vorgehen zur Untergrundkorrektur.

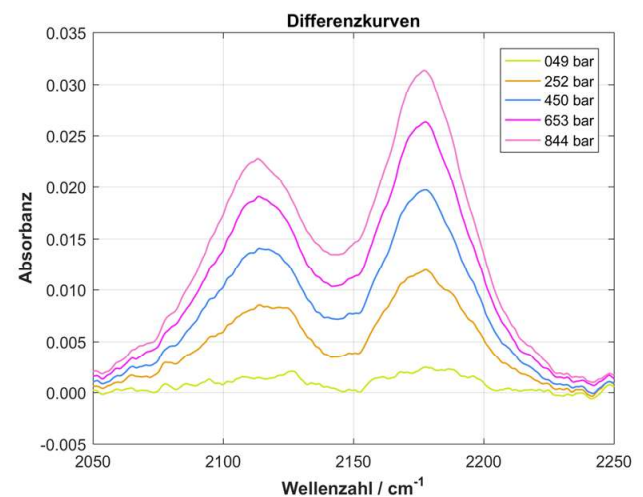


Abb. 10: CO-Bande für Drücke zwischen 49 und 844 bar nach Korrektur des H_2 -Untergrunds

Der Verlauf der von 2050 bis 2250 cm^{-1} integrierten Peakfläche für die CO-Banden bei verschiedenen Drücken ist in Abbildung 11 gezeigt. Im Gegensatz zur H_2 -Bande steigt das Signal bereits von Null an kontinuierlich an, da CO ein permanentes Dipolmoment besitzt und somit nicht erst durch Druckanregung IR-aktiv wird. Das Signal steigt nicht ganz proportional zum Druck, was durch die Integra-

tion des Lambert-Beer'schen Gesetzes über ein Wellenlängenspektrum begründet ist. Die Ergebnisse zeigen aber, dass die CO-Absorptionsbande sehr gut von der Wasserstoffbande getrennt und ausgewertet kann. Aus der Standardabweichung der Messdaten gegenüber der Fitkurve kann eine Messunsicherheit von 0,59 % bezogen auf den Maximalwert bei 844 bar bestimmt werden. Daraus kann eine auf die Konzentration bezogene Auflösung von 0,059 ppm bei einem Druck von 844 bar abgeschätzt werden, so dass der in der SAE-Norm spezifizierte Grenzwert für CO von 0,2 ppm erreicht werden kann.

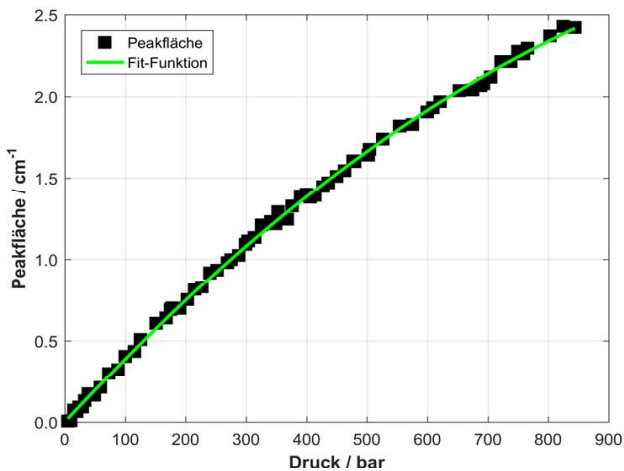


Abb. 11: Peakfläche für CO als Funktion des Drucks

Messergebnisse für Wasserstoff mit 100 ppm Ammoniak

Analog wurde Wasserstoff 6.0 mit einer Beimengung von rund 100 ppm NH_3 bis zu einem maximalen Druck von 850 bar untersucht. Nach mehrfachen Spülen des Rohrleitungssystems zur Reinigung und Prüfung an Hand einer Hintergrundmessung wurde das Gas mit dem Druckverstärker auf einen Druck von 850 bar gebracht, um dann bei fallendem Druck Absorptionsspektren aufzunehmen. Die Gesamtspektren, siehe Abbildung 12, zeigen wieder die beiden dominierenden H_2 -Banden. Überlagert sind drei NH_3 -Banden erkennbar, wobei die intensivste NH_3 -Bande im Bereich zwischen 800 und 1150 cm^{-1} und somit direkt auf der starken H_2 -Bande liegt. Zwei wesentlich schwächere NH_3 -Absorptionsbanden sind zwischen 1450 und 1800 cm^{-1} sowie zwischen 3150 und 3550 cm^{-1} erkennbar.

Abbildung 13 zeigt einmal die aus den Messungen mit reinem H_2 berechnete Absorptionskurve (blau) sowie die Messkurve für H_2 mit 100 ppm NH_3 (pink) bei einem Druck von 850 bar. Man erkennt, dass durch die Differenzbildung die NH_3 -Bande trotz der Überlagerung deutlich bestimmt werden kann. Die integrale Peakfläche der NH_3 -Absorption kann so mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Würde man dagegen lediglich eine Gerade an den Grenzen der NH_3 -Bande anlegen, würde die NH_3 -Peakfläche und damit die Konzentration der Verunreinigung deutlich unterschätzt.

Nach der Differenzbildung, siehe Abbildung 14, ist die NH_3 -Bande klar zu erkennen. Sowohl die Lage als auch

der charakteristische Verlauf mit den zwei Maxima im Kurvenverlauf zwischen 925 und 975 cm^{-1} bei niedrigem Druck (hier: 50 bar) stimmen mit Literaturdaten überein.

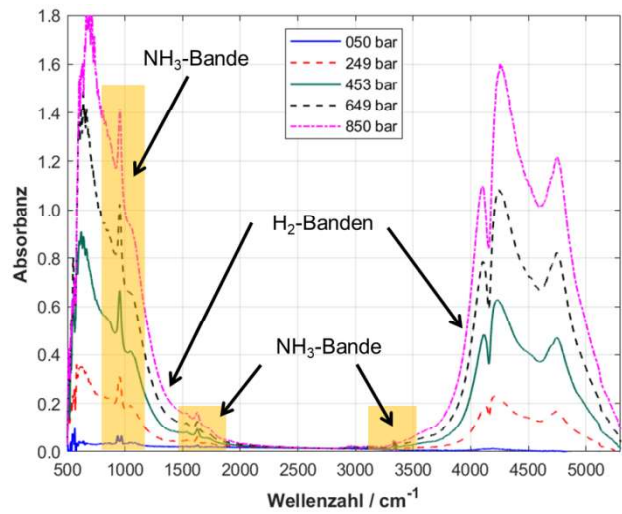


Abb. 12: Absorptionsspektren von Wasserstoff mit 100 ppm NH_3 im Druckbereich von 50 bis 850 bar

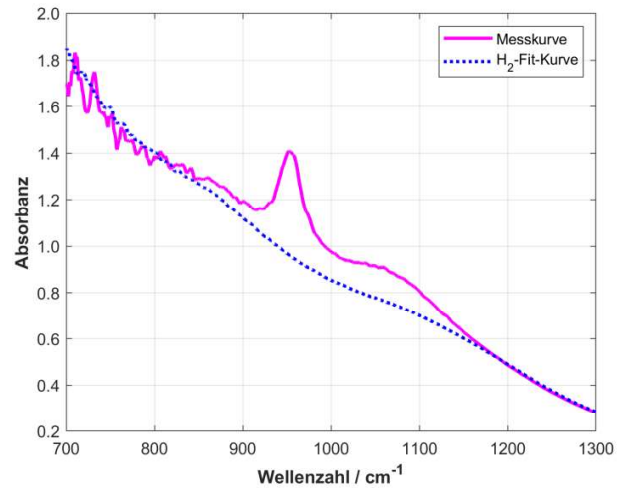


Abb. 13: Ausschnitt aus den Absorptionsspektren mit (pink) und ohne (blau) NH_3 -Verunreinigung

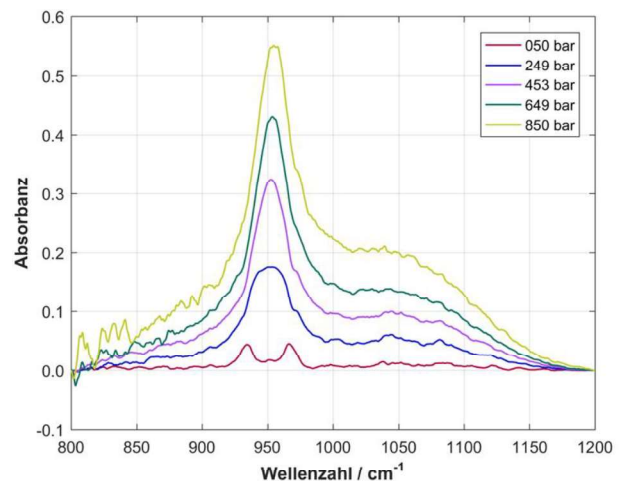


Abb. 14: NH_3 -Bande für Drücke zwischen 49 und 844 bar nach Korrektur des H_2 -Untergrunds

Die Peakfläche der NH_3 -Bande ist in der Abbildung 15 als Funktion des Drucks dargestellt. Auch hier steigt die Absorption bereits ab einem Druck von Null kontinuierlich und annähernd linear mit dem Druck an. Bei höheren Drücken, ab rund 550 bar, zeigen die Daten eine stärkere Streuung, was u.a. auf den mit dem Druck stärker ansteigenden H_2 -Untergrund zurückzuführen ist. Zudem zeigt sich im Bereich zwischen 700 und 850 cm^{-1} eine stärkere Streuung der Rohdaten (s. Abb. 13).

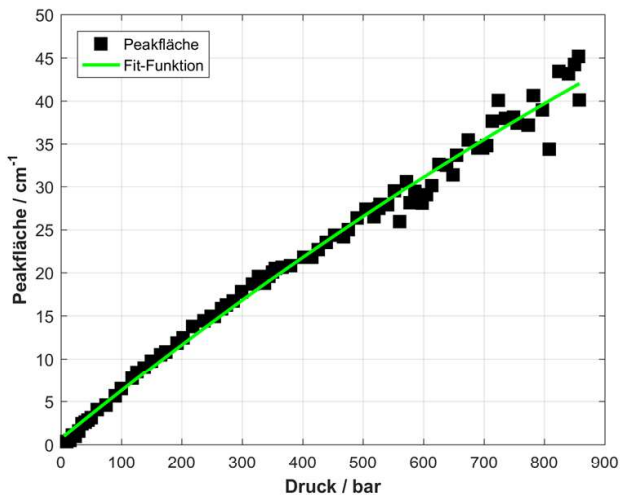


Abb. 15: Peakfläche für NH_3 im Bereich von 800 bis 1150 cm^{-1} als Funktion des Drucks

Fazit und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass H_2 bei hohem Druck signifikante Absorptionsbanden über ein relativ großen Wellenzahlbereich von 500 bis 2000 cm^{-1} und von 3500 bis 5300 cm^{-1} zeigt, wobei diese Absorption erst ab einem Druck von 40 bar auftritt. Bei der Auswertung der integralen Absorption von H_2 zeigt sich bei kleineren Drücken ein Einlaufen, das für höhere Drücke in ein nahezu lineares Verhalten übergeht. Ebenso sind Absorptionsspektren für CO und NH_3 in H_2 untersucht worden. Diese Banden steigen über den gesamten untersuchten Bereich bis 850 bar annähernd linear zum Druck an. Eine Druckverbreiterung ist bei allen Absorptionsbanden klar zu erkennen, während die Druckverschiebung vernachlässigbar ist. Wichtig ist, dass durch eine geeignete Untergrundkorrektur die Absorptionsbanden der Verunreinigungen NH_3 und CO separiert und so deren Konzentration bestimmt werden kann.

Die hier verwendeten Gasgemische wiesen Verunreinigungskonzentration von 10 ppm für CO bzw. 100 ppm für NH_3 auf. Die Grenzwerte gemäß SAE Norm sind für CO um einen Faktor 100 und für NH_3 um einen Faktor 1000 kleiner. Deshalb werden im nächsten Schritt kleinere Konzentrationen durch Mischung der Prüfgase mit reinem Wasserstoff realisiert und vermessen. Mit Hilfe der Auswertung wird überprüft, bis zu welchem Grenzwert die Verunreinigung eindeutig erkannt und quantifiziert werden können. Die Ergebnisse werden dann zur Auslegung eines online-fähigen IR-Messsystems genutzt.

Danksagung

Die zugrunde liegenden Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über den Projektträger PTJ im Rahmen des Projekts HAIMa (H_2 – und Kationen-Kontamination: Alterungseffekte, Material- und Sensorentwicklung; Teilvorhaben: Entwicklung und Erprobung von Messprinzipien zur H_2 -Qualitätsüberwachung) gefördert.

Literatur

- [1] DIN EN 17124:2019-07: Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssicherung – Protonenaustauschmembran(PEM)- Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge
- [2] Schott, M.; Pignanelli, E.; Gratz-Kelly, S.; Schütze, A.: Modulares IR-Messsystem zur Überwachung der Wasserstoffqualität für Brennstoffzellenfahrzeuge, Tagungsband, 13. Dresdner Sensor-Symposium 2017, S. 34 – 39, ISBN 978-3-9816876-5-1
- [3] Schott, M.; Pignanelli, E.; Gratz-Kelly, S.; Schütze, A.: Modellierung und Simulation eines IR-Messsystems zur Optimierung der Strahlungsintensität für die Wasserstoffqualitätsüberwachung, Tagungsband, 19. ITG/GMA Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2018, S. 315 – 318, ISBN 978-3-8007-4683-5.
- [4] SAE standard J2719_201511: Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles, 2015-11-11
- [5] Schott, M; Schütze, A.: Entwicklung eines Hochdruckprüfstands für NDIR-Messungen zur Verunreinigungsbestimmung in Wasserstoff für Drücke bis 900 bar, Tagungsband, 20. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2019, S. 412 – 419, ISBN 978-3-9819376-0-2
- [6] Bley, T.; Pignanelli, E.; Schütze, A.: COPS -Combined Oil quality and Particle measurement System, Proceedings ICST 2012 – The Sixth International Conference on SensingTechnology, Kolkata, India, December 18-21, 2012; doi: 10.1109/ICSensT.2012.6461742
- [7] Pignanelli, E.; Bley, T.; Schütze, A.: Modulares Condition Monitoring System zur Überwachung von Fluidqualität und Partikelkontamination am Beispiel von Öl, 11. Dresdner Sensor Symposium, Dresden, 9.-11. Dezember 2013; doi: 10.5162/11dss2013/E8
- [8] Ebermann, M. et al.: Tunable MEMS Fabry-Pérot filters for infrared microspectrometers: A review, Proc. of SPIE Vol. 9760, 97600H; doi: 10.1117/12.2209288
- [9] Wiegleb, G.: Gasmesstechnik in Theorie und Praxis, Messgeräte, Sensoren, Anwendungen, Springer Vieweg, 2016
- [10] Brysch, A. T.: Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen bei der Roheisenerzeugung, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, 2004
- [11] <http://hitran.iao.ru/bands/simlaunch?mol=5>