

Sensors Europe GmbH

**Entwicklung einer schnellen, selektiven Kohlenwasserstoffsensoren
zur Analyse von Schwachgasen
(Bio-, Gruben-, Deponiegas)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: 24488 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. (FH) Tobias Lehmann
Projektleiter

Erkrath, März 2011

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	24488	Referat	24/0	Fördersumme	200 000 €
Antragstitel		Entwicklung einer schnellen, selektiven Kohlenwasserstoffsensoren zur Analyse von Schwachgasen (Bio-, Gruben-, Deponiegas)			
Stichworte		Gassensorik, Biogas			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
42 Monate		01.01.2007		30.09.2010	
Zwischenberichte		Projektphase(n)			
		1			
Bewilligungsempfänger		Sensors Europe GmbH		Tel 02104 14188-33	
		Feldheider Str. 60		Fax 02104 14188-14	
		40699 Erkrath		Projektleitung	
				Dipl.-Ing. (FH) T. Lehmann	
				Bearbeiter	
				Dipl.-Ing. (FH) T. Lehmann	
Kooperationspartner					
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
<p>Im Rahmen des Projektes soll ein miniaturisiertes Analysensystem entwickelt werden, mit dem sowohl die Prozessführung optimiert, als auch der Brennwert von aufbereitetem Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz aus den gemessenen Werten berechnet werden kann. Basis dieses Messsystems ist ein IR-Gassensor mit einem If-Filter mit konstanter Zentralwellenlänge und vorgeschalteten Gasfilter. Es wurde aber auch die Einsatzmöglichkeit eines durchstimmbaren Interferenzfilter (Fabry-Perot-Interferometer FPI) angedacht.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>In den ersten Abschnitten des Projektes wurden die optischen Komponenten für die weiteren Versuche ausgewählt. Es wurde die Art der Strahlungsquelle und der Detektoren sowie der Aufbau der Küvette und die einzusetzenden optimierten If-Filter bestimmt. Unterschiedliche Küvettenmaterialien wurden im Hinblick auf die bestmögliche Eignung ebenfalls untersucht. Eine Gasvorlaufheizung wurde entwickelt und getestet, um das zugeführte Messgas bei Bedarf anwärmen zu können. Die benötigte Auswerteelektronik wurde mit Hinblick auf eine möglichst modulare Einsetzbarkeit in weiterführenden umweltrelevanten Anwendungen möglichst kostenoptimiert und nach aktuellem Stand der Technik als Prototyp entwickelt. Um eine einfache und dennoch hocheffiziente Funktionsweise zu erhalten wurde eine Gerätesoftware entwickelt und implementiert, welche für die notwendigen Kompensationsberechnungen und Kalibrationen einsetzbar ist. Die entwickelte Hard- und Software wurde auf ihre Funktionalität hin detailliert untersucht und im Verlauf des Projektes stetig optimiert. Mit den entwickelten Prototypen der Auswerteelektronik und der If-Filter wurden Sensorsysteme aufgebaut, mit denen Laboruntersuchungen durchgeführt wurden. Hauptsächlich wurde ein Prototyp zur Methan- und Propanmessung realisiert, im späteren Verlauf wurde die Testserie um einen Prototypen zur Butanmessung erweitert. Im speziellen wurden folgende Einflüsse untersucht: Druck- und Temperatureinflüsse, Linearitäts- und Driftverhalten, Selektivität und die resultierenden Querempfindlichkeiten. Es wurden Untersuchungen in definierten Gasgemischen mit Methan, Propan und Stickstoff Anteilen durchgeführt und die entstandenen Querempfindlichkeitsfehler aufgenommen.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de</small>					

Ergebnisse und Diskussion

Während der durchgeführten Untersuchungen wurde erkennbar, dass ein vorgeschaltetes Gasfilter durchaus eine messbare Verbesserung, in Bezug zur Querempfindlichkeit, der jeweiligen Gassensoren erbringen kann. Jedoch sind die erzielten Verbesserungen bei einem Gassensor mit Standard If-Filter für Kohlenwasserstoffe und vorgeschaltetem Gasfilter für die angestrebte messtechnische Lösung als nicht ausreichend anzusehen. Es konnte während einer Begasung mit 100 Vol.-% Methan bereits eine Querempfindlichkeit gemessen werden, die mehr als 1,58 Vol.-% Propan entspricht. Eine weitere deutliche Optimierung erbrachten speziell auf die Anwendung optimierte If-Filter, die ihre Zentralwellenlänge in einem Spektralbereich mit einer möglichst minimalen Überlappung der Absorptionsbanden der Querempfindlichkeit verursachenden Gase aufweisen. Mit diesen speziellen If-Filtern und dem vorgeschalteten Gasfiltern, gefüllt mit dem jeweiligen Querempfindlichkeiten verursachenden Gas, konnten gute Ergebnisse erzielt werden, woraufhin die folgenden Untersuchungen mit diesen Prototypen fortgeführt wurden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten für die entwickelten Methanprototypen keine Querempfindlichkeit zu Propan auf. Die Propanprototypen hingegen weisen einen optimierten Querempfindlichkeitsfehler von -0,8 Vol.-% Propan bei Begasung mit 100 Vol.-% Methan auf. Aufgrund dieser Eigenschaften wäre eine mathematische Querverrechnung, mit einem selektiven Methansensorsignal als Referenzwert zur Kompensation des Propansensors möglich. Die Messeigenschaften der entwickelten Butanprototypen stellten sich für die angestrebte Anwendung als ungeeignet dar und müssen in einer zukünftigen Version mit geänderten optischen Komponenten erneuert vermessen werden. Die erreichten Messfehler der beiden übrigen Prototypen stellen sich für die Linearität mit $\pm 1\%$ FS, für die Temperatureinflüsse mit $\pm 1\%$ FS pro 10 °C und für die atmosphärischen Druckschwankungen mit $<0,2\%$ FS pro 10 mbar dar. Die ermittelten T90-Anstiegszeiten lagen je nach Art der gleitenden Mittelwertbildung zwischen 13 und 15 Sekunden. Angesichts der angestrebten Anwendung - die Einspeisung von Biogas in das öffentliche Gasversorgungsnetz - wurden Versuche mit den entwickelten Prototypen in einem Gasgemisch bestehend aus Anteilen von Methan, Propan und Stickstoff unternommen. Bei diesem Test wurde festgestellt, dass die selektive Messung von Methan im Gasgemisch mit drei Komponenten nicht ohne Messfehler möglich ist. Diese Information ist gegengesetzlich zu den Erkenntnissen, welche im Betrieb mit reinem Propan gewonnen werden konnten. Aufgrund dieser Feststellung wurde die mathematische Verrechnung des Propansensorfehlers fraglich. Als Lösungsansatz wurde eine Kalibration der Prototypensensoren direkt im anwendungsnahen Gasgemisch diskutiert und erprobt. Hier zeigten sich Verbesserungen, welche eine weitere Fortführung dieser Art der Kalibration sinnvoll erscheinen lassen. Zukünftig muss diese Kalibration allerdings mit einem Referenzgerät (GC) überwacht und kontrolliert werden, da durch die in den Untersuchungen eingesetzten Gasteiler zusätzliche Messunsicherheiten in die Messung mit einfließen. Insbesondere dadurch, dass für die Untersuchungen im Gasgemisch zwei Gasteiler hintereinander verschaltet wurden, addieren sich die einzelnen Fehler auf. Die Ursache der ermittelten Messfehler im Gasgemisch soll zukünftig durch die Messung mit einem Referenzgerät geklärt werden und zu einer weiteren Optimierung dieses Verfahrens führen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Messsystem soll auf der Hannover Messe 2011 und der Sensor + Test 2011 in Nürnberg unter Hinweis auf die Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) vorgestellt werden.

Fazit

Es wurde ein Messsystem auf Plattformbasis erschaffen, welches vielversprechende Messeigenschaften in Bezug zur angestrebten messtechnischen Lösung aufweist. Aufgrund der Plattformbauweise, der Möglichkeit zwei unabhängige IR-Sensoren aufzubringen und der Modularität sind Einsätze für weiterführende umweltrelevante Anwendungen zukünftig denkbar. Die Ergebnisse zeigen, besonders bei den Untersuchungen im Gasgemisch, noch einige offene Fragen auf, welche durch Vergleichsmessungen mit einem Referenzgerät (GC) zukünftig geklärt werden müssen. Besonders im Hinblick auf diese Ergebnisse, ist ein eichamtlicher Einsatz laut PTB-Normung (PTB RL G14, AG1.42 und AG 3.31) bei der zurzeit vorliegenden Erkenntnis noch nicht zu erwarten, allerdings sind weitere zukünftige Optimierungsmöglichkeiten vorhanden. Zum Beispiel könnten die eingesetzten und entwickelten If-Filter direkt in den Detektor eingebracht werden, um somit die Intensität am Detektor zu erhöhen. Die Untersuchungen, durchgeführt in einem binären Gasgemisch mit einem Kohlenwasserstoff in Stickstoff, spiegelten die spezifizierten Eigenschaften wider und erlauben somit auch den Einsatz dieses Messsystems in weiteren Anwendungen, wie z.B. die Regelung einer Brennstoffzelle, bei der möglichst hochgenaue Ergebnisse zeitnah benötigt werden.

Inhalt

Projektkennblatt	3
Bilderverzeichnis	2
Tabellenverzeichnis	3
Definition- und Begriffsverzeichnis	3
Zusammenfassung	4
Einleitung.....	5
Hauptteil.....	10
1. Optisches Sensordesign	10
1.1. Sensordesign.....	10
1.2. IR-Quelle	13
1.3. IR-Detektor.....	15
1.4. IF-Filter.....	16
2. Auswerteelektronik.....	19
3. Gerätesoftware	20
4. Signalverarbeitungssoftware.....	20
4.1. Bedienoberfläche	20
5. Laboruntersuchungen.....	21
5.1. Modifizierte Küvettenoberfläche.....	22
5.2. Gasvorlaufheizung.....	24
5.3. Kennlinie und Linearität.....	26
5.4. Temperatureinfluss	29
5.5. Druckeinfluss.....	31
5.6. Selektivität.....	32
5.7. T90-Zeitverhalten	37
5.8. Drift	39
5.9. Messungen im Mischgas	40
6. Feldtestergebnisse	44
6.1 Feldtest #1:	44
6.2 Feldtest #2:	46
6.3 Feldtest #3:	48
6.4 Langzeituntersuchungen	49
7. Ökonomische Betrachtung.....	54
Diskussion & Fazit.....	56

Bilderverzeichnis

1.	Abb. Sensorgrundversion (um 180° gedrehte Ansicht).....	11
2.	Abb. Sensor Kennlinie Sättigung.....	12
3.	Abb. Strahlungskurve nach Planck.....	13
4.	Abb. Emissionsspektrum der Dünnschichtstrahler	14
5.	Abb. Kohlenwasserstoffe Spektrum Übersicht.....	16
6.	Abb. Transmissionsspektrum Schutzfenster.....	18
7.	Abb. Ergebnisse des Küvetten-Materialtest.....	22
8.	Abb. Mäander der Gasvorlaufheizung und komplette Gasvorlaufheizung	24
9.	Abb. Gasvorlaufheizung für unterschiedliche Umgebungstemperaturen.....	24
10.	Abb. Linearität der CH ₄ -Messung.....	26
11.	Abb. Linearität der C ₃ H ₈ -Messung.....	27
12.	Abb. Temperaturverhalten Methansensor.....	29
13.	Abb. Temperaturverhalten Propansensor	30
14.	Abb. Druckkompensation am Beispiel Methansensor 7,9 µm	31
15.	Abb. Querempfindlichkeit der Methansensoren.....	32
16.	Abb. Querempfindlichkeit des Propansensors.....	33
17.	Abb. Querempfindlichkeit bei weiteren Prüfgasen.....	34
18.	Abb. Querempfindlichkeit des Butansensors.....	35
19.	Abb. Verrechnung der Querempfindlichkeit	36
20.	Abb. T ₉₀ -Zeitverhalten der CH ₄ -Messungen	37
21.	Abb. T ₉₀ -Zeitverhalten der C ₃ H ₈ -Messung.....	38
22.	Abb. Driftverhalten der Prototypen	39
23.	Abb. Selektivität der CH ₄ -Messung im Mischgas	40
24.	Abb. Schwankung des Propanwertes bei variablen CH ₄ -Gehalt	42
25.	Abb. Schema der Applikation.....	43
26.	Abb. Feldtest #1 Teil 1	45
27.	Abb. Feldtest #1 Teil 2	45
28.	Abb. Feldtest #2 Teil 1	47
29.	Abb. Feldtest #2 Teil 2	47
30.	Abb. Feldtest #3 Ausschnitt der Langzeitmessung.....	48
31.	Abb. Langzeitlabortest CH ₄ Nullpunktdrift	50
32.	Abb. Langzeitlabortest CH ₄ Spandrift	50
33.	Abb. Langzeitlabortest CO ₂ Nullpunktdrift	52
34.	Abb. Langzeitlabortest CO ₂ Spandrift	52
35.	Abb. Langzeitprüfstand im Labor, Sensors Europe GmbH.....	53

Tabellenverzeichnis

1. Tabelle If-Filter Übersicht	17
2. Tabelle Testobjekte des Küvettentests.....	22
3. Tabelle Linearitätsfehler CH ₄	26
4. Tabelle Linearitätsfehler C ₃ H ₈	27
5. Tabelle Übersicht der ermittelten Querempfindlichkeiten	36
6. Tabelle Linearitätsfehler der Selektivität des Methansensors	41
1. Tabelle Übersicht der Messverfahren	55

Definition- und Begriffsverzeichnis

EEG	Erneuerbare Energiengesetz
EX-Gehäuse	Explosion geschütztes Gehäuse
Ho	Brennwert
hPa	Hektopascal
Hu	Heizwert
HWB	Halbwertbreite
IF-Filter	Interferenz Filter
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
OEG	Obere Explosionsgrenze
ppm	Parts per Million
S/N	Signal/Noise – Signal zu Rauschverhältnis
UEG	Untere Explosionsgrenze
µm	Mikrometer
Nawaro	Nachwachsende-Rohstoffe
CWL	Zentralwellenlänge der IF-Filter (Central Wave Length)
If-Filter	Interferenz-Filter
FS	Full Scale, Skalen Endwert über die gesamte Messspanne
Modulation	Berechnet aus den beiden Roh-Detektorwerten

Zusammenfassung

In der ersten Projektphase wurden die allgemeinen Messeigenschaften des fotometrischen Verfahrens der Kohlenwasserstoff-Erfassung im Spektralbereich zwischen 3 – 8 μm theoretisch untersucht. Dabei zeigten sich ausreichende Absorptionen, mit denen bereits bei Küvettenlängen von deutlich unter 10 cm Messbereiche, der Anwendung entsprechend, möglich sind. Limitierender Faktor war die Querempfindlichkeit der eingesetzten If-Filter. Durch Anpassung der If-Filter an Spektralbereiche mit geringerer Überlappung der einzelnen Kohlenwasserstoffe untereinander wurde ein deutlich selektiveres Messverhalten erwartet, welches durch entsprechende Versuche auch bestätigt werden konnte.

Nachdem diese grundlegenden Untersuchungen abgeschlossen waren, wurde eine Auswerteelektronik nach neuestem Stand der Technik konstruiert, welche die nötigen Eigenschaften einer schnellen, stabilen, hochauflösenden Sensorik, bei gleichzeitiger Kostenoptimierung, einer möglichst modularen Anwendung und einfacher Bedienung gewährleistet. Die modulare Anwendung kann in diesem Fall auch auf weiterführende umweltrelevante Applikationen angewendet werden und lässt sich somit als Basismodul zukünftig auch zu komplexeren Gesamtsystemen verschalten.

Der komplette Gassensoraufbau wurde mit integrierter Methan- und Propan-Messung realisiert und hinsichtlich seiner gasanalytischen Messeigenschaften (Querempfindlichkeiten, Linearität, Drifttest, Temperaturfehler und Druckeinfluss) untersucht. Die erzielten Ergebnisse waren positiv und erfüllen alle spezifizierten Eigenschaften. Es wurde ein selektiver CH_4 -Sensor entwickelt, welcher zusammen mit einem querempfindlichkeitsoptimierten C_3H_8 -Sensor betrieben wird. Weiterhin wurde ein C_4H_{10} -Sensor entwickelt, um auf geänderte Applikationsbedingungen flexibel reagieren zu können. Diese wurden dann zusammen auf der entwickelten Auswerteelektronik zu einem Messsystem kombiniert.

Es wurde daher ein weiterer Prototyp aufgebaut, mit dem dann zukünftig ein Praxistest in einer Biogasanlage begonnen werden kann.

Das Messsystem soll auf der Hannover Messe 2011 und der Sensor + Test 2011 in Nürnberg unter Hinweis auf die Förderung durch die DBU vorgestellt werden.

Einleitung

Schwachgase entstehen bei der Fermentierung tierischer und pflanzlicher Abfälle in Deponien oder auch in eigens dafür vorgesehenen Biogasanlagen. Weiterhin treten diese Gase auch in aktiven und geschlossenen Kohle-Bergwerken auf. Die energetische Nutzung dieser Gase ist von großer umweltrelevanter Bedeutung, da diese Gase ansonsten in der Erdatmosphäre als Treibhausgase auftreten würden und damit das Klima beeinträchtigen können. Insbesondere die Nutzung von Biogas wird in naher Zukunft stärker an Bedeutung gewinnen. In einer kürzlich veröffentlichten Studie zur Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse¹ wird aufgezeigt wie sich das Biogaspotenzial bis 2030 weiterentwickeln wird. Man rechnet in 2030 mit einer Energiemenge von 165,8 bis 200 Mrd. kWh/a, die insbesondere durch den starken Anstieg der Nawaros² gegeben ist.

Die Nutzung ist allerdings im Vergleich zu Erdgas limitiert, da diese Gase einen niedrigen Brennwert aufweisen (Methangehalt ca. 30-70%) und durch andere Inhaltsstoffe (Kohlendioxid, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Alkohole...) verunreinigt sind. Weiterhin lassen sich diese Gase auch bisher nur dezentral nutzen, da es kein flächendeckendes Verbundnetz für diese Schwachgase gibt. Lediglich im Saarland besteht noch ein derartiges lokales Netz aus Zeiten des Untertagebergbaues.

Um die Nutzung dieser Schwachgase weiter zu forcieren, müssen diese Schwachgase daher entsprechend aufbereitet werden, damit eine Einspeisung in das vorhandene Erdgasnetz realisiert werden kann. Sowohl für diese Aufbereitungsanlagen, als auch für die nachfolgende Brennwertbestimmung (Gasbeschaffenheit) wird eine schnelle, selektive Kohlenwasserstoffmessung gefordert. Die Nutzung von aufbereitetem Biogas in L-Gasgebieten³ ist relativ unproblematisch, wenn Kohlendioxid (CO₂) bis auf wenige Procente entfernt wird. Die Nutzung in H-Gasgebieten⁴ ist schon eher problematisch, da in Versorgungsgebieten mit Nordseequalität (12 kWh/m³) der Brennwert von reinem Methangas nicht ausreicht. In diesen Fällen muss Flüssiggas (LPG) zudosiert werden, um den H-Gas-Standard einhalten zu können. LPG besteht aus höheren Kohlenwasserstoffen (Propan, Butan, Pentan usw.), die sehr stark in die Brennwertbestimmung eingehen. Die Brennwertbestimmung muss daher extrem genau erfolgen (eichfähig), da die energetische Abrechnungsbilanz mit diesem Analysenergebnis durchgeführt wird.

¹ Ramesohl, S.: Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW, Wuppertal Institut für Klima Umwelt Energie, Januar 2006

² Nachwachsende Rohstoffe

³ Erdgas "L" besteht aus ca. 85% Methan, 4% (Ethan, Propan, Butan, Pentan) und 11% Inertgasen.

⁴ Erdgas "H" (Nordsee) besteht aus ca. 89% Methan, 8% (Ethan, Propan, Butan, Pentan) und 3% Inertgasen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, das Schwachgas über einen Reformier einer Brennstoffzelle zuzuführen. Auch in dieser Anwendung wird eine schnelle und selektive Kohlenwasserstoffmessung zur effizienten Regelung der Anlage benötigt.

Zurzeit sind derartige Analysen nur mit aufwendigen und teuren Messgeräten möglich, die für die oben beschriebenen Einsatzbereiche nicht akzeptabel sind. Weiterhin haben diese Verfahren auch messtechnische Nachteile. Gaschromatographen (GC) sind z.B. nicht zur Erfassung schneller Änderungen der Gaskonzentration ausgelegt und FTIR-Spektrometer⁵ sind aufgrund der Baugröße und Wartungsanfälligkeit auch nur bedingt geeignet.

Biogas wird in den nächsten Jahren deutlich an Bedeutung gewinnen und einen erheblichen Beitrag zur umweltfreundlichen Energieversorgung in Deutschland leisten. Die Prognosen des Bundesverbands der Energie- und Wasserwirtschaft⁶ gehen davon aus, dass die Entwicklung der Biogaspotenziale aus Fermentation bis 2030 auf nahezu 200 Mrd. kWh/a ansteigen wird. In der ökologisch-ökonomischen Gesamtbewertung wird sehr deutlich, dass die spezifische Treibhausgas-Minderung bei der Biogasverstromung aus Gülle am größten ist. Aber auch die Biogasverstromung durch Nawaro bietet gegenüber konventionellen Kraftstoffen eine deutliche Entlastung der Umwelt. Es wäre daher wünschenswert, Biogas nicht nur dezentral in BHKW's zu nutzen, sondern in das öffentliche Erdgasnetz einzuspeisen. Hier ergeben sich allerdings einige messtechnische Probleme, die im Rahmen des Projektes bearbeitet und gelöst werden sollen.

Schwachgase müssen zu diesem Zweck aufbereitet werden, um die Methangaskonzentration auf über 85 % zu bringen und Schadstoffe, wie beispielsweise Schwefelwasserstoff, zu entfernen. Die Steuerung und Regelung derartiger Anlagen erfolgt über entsprechende Gassensoren, die eine schnelle Anzeige der Konzentrationsänderungen erfassen müssen.

Eine noch wichtigere, bisher ungelöste Messaufgabe besteht nun darin, die Gasbeschaffenheit der Mischung aus dem aufbereiteten Biogas und dem im Netz vorhandenem Erdgas zu ermitteln. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die im jeweiligen Gasgebiet vorgegebene Qualität (z.B. H- oder L-Gas) mit den definierten Toleranzbereichen einzuhalten. Da diese Zumischungen dynamisch erfolgen, muss das Analyseergebnis zeitnah (Sekundenbereich) vorliegen. Gaschromatographen (GC) erfüllen diese Aufgabe nur mit erheblichen Einschränkungen. Weiterhin muss in Gebieten mit H-Gasen zu jedem Zeitpunkt der vergleichsweise hohe Brennwert sichergestellt werden. In diesen Fällen muss dann Flüssiggas (LPG) zugemischt werden.

⁵ Fourier-Transform-Infrarot Spektrometer

⁶ <http://www.bgw.de/de/energiepolitik/biogas>

Einfache Gasbeschaffenheitsgeräte⁷ nach dem Korrelationsverfahren können diese Gasgemische nicht mit einer ausreichenden Genauigkeit erfassen, da die für die Korrelation erforderliche Basis, durch Zumischung von Flüssiggas, nicht mehr vorhanden ist.

Diese Randbedingungen sind bei der Behandlung von Deponiegasen ähnlich gelagert.

Grubengas sammelt sich nach Abbau oder Stilllegung des Bergwerkes in den Stollen. Um Schlagwetterexplosionen zu vermeiden, werden auch die stillgelegten Bergwerke weiterhin bewettert, d.h. die Bergwerke werden mit frischer Luft versorgt. Das abgesaugte Grubengas wird im Saarland in ein europaweit einzigartiges Grubengasverbundnetz mit einer Länge von insgesamt 110 km eingespeist. Insgesamt stehen jährlich rund 300 Mio. m³ verwertbares Grubengas mit einem mittleren Methangehalt von 40 % zur Verfügung. Um eine möglichst effiziente Nutzung des Grubengases in Brennstoffzellen zu ermöglichen, ist eine messtechnische Erfassung der wichtigsten Grubengaskomponenten erforderlich, um die Anlage so regeln zu können, dass die gewünschte Leistungsabgabe sichergestellt wird. Im angesprochenen Verbundnetz ergibt sich eine Schwankungsbreite der Konzentration von Methan von ca. 30-90 Vol.-%. Somit muss ein sehr hoher Dynamikbereich abgedeckt werden, der zusätzlich noch schnellen zeitlichen Schwankungen durch Strömungsfahnen von Grubengas aus unterschiedlichen Quellen unterliegt.

Heute verfügbare Analysensysteme sind für den Einsatz an (kleinen) Brennstoffzellen zu teuer (FTIR-Analytik, GC) und häufig auch zu langsam, um der zeitlichen Dynamik ausreichend folgen zu können.

Preiswerte und schnelle Gassensoren andererseits weisen eine sehr hohe Querempfindlichkeit zu anderen Kohlenwasserstoffen (z.B. Alkohole) auf, so dass derzeit keine geeignete Messtechnik existiert, um Brennstoffzellen (BZ) effektiv regeln und damit effizient betreiben zu können. Die Notwendigkeit einer geeigneten Regelung ergibt sich aus der Tatsache, dass eine direkte Verbindung zwischen konstantem CH₄-Gehalt des Gasangebotes und der Lebensdauer der BZ zu sehen ist. Wird die BZ und der Reformier nicht mit einem geeigneten Regler versehen, so unterliegt die BZ einer schnell voranschreitenden Degradation und weist daher eine kürzere Lebensdauer auf als im geregelten Betrieb. Zusätzlich wird im geregelten Betrieb eine deutlich verbesserte Effizienz der Energieausnutzung des Schwachgases erzielt: bei Auftreten sprunghafter Änderungen der Gaskonzentration muss, wenn das System den Änderungen nicht schnell genug folgt, für die Sicherstellung einer geforderten Leistung ansonsten ein Leistungsüberschuss vorgehalten werden, der den Wirkungsgrad drastisch senken würde.

⁷ Gasbeschaffenheits-Messgerät gas-lab Q1, Flowcomp Systemtechnik GmbH Dortmund

Die jährliche Kohlenwasserstoff-Emission wird auf 5 bis $10 \cdot 10^8$ Tonnen geschätzt. 95% davon sind Methan. Etwa ein Drittel der Methan-Emission stammt aus natürlichen Quellen. Bestimmte Bakterien, die in feuchtem Milieu leben (Moore, Gewässer, Verdauungstrakt von Tieren) produzieren bei ihrem Stoffwechsel Methan. Ein weiteres Drittel ist unmittelbar anthropogen, d.h. es wird vom Menschen freigesetzt. Zu den Hauptquellen zählen Bergbau, Kohle-, Gas- und Ölförderung, Verbrennungsprozesse und Müllkippen. Der Rest wird indirekt vom Menschen verursacht. Wiederkäuer nutzen bei der Verdauung methanproduzierende Bakterien, andere Bakterien sind beim (feuchten) Reisanbau nötig.

Früher gelangten diese Stoffe direkt in die Umgebungsluft, so dass klimaschädliche Veränderungen forciert wurden. Methan hat bekanntermaßen auch eine deutlich höhere klimaschädliche Wirkung als Kohlendioxid. Mit der Einführung von Biogasanlagen konnten diese Stoffe in bestimmten Fällen nutzbringend und umweltfreundlich zur Energieerzeugung eingesetzt werden. Durch Nawaros erlangt diese Entwicklung eine zusätzliche Dynamik, die einen weiteren Ausbau dieser Technologie erwarten lässt. Prognosen des Instituts für Energetik und Umwelt sowie des Wuppertal Instituts für Klima, Umwelt, Energie gehen von einer deutlichen Zunahme dieser Energieträger bis zum Jahre 2030 aus. Eine effiziente Einspeisung dieser Energieträger in das öffentliche Gasversorgungsnetz würde diese positive Entwicklung weiter beschleunigen, da eine wesentliche Einschränkung, nämlich die dezentraler Energienutzung, entfallen würde.

Mit dem vorliegenden Projekt soll eine messtechnische Plattform (Gerätetechnik) entstehen, mit der unterschiedliche messtechnische Probleme gelöst werden, die einen starken Bezug zur Umweltentlastung haben. Insbesondere die Einspeisung von Biogas in das öffentliche Gasversorgungsnetz soll hierbei messtechnisch unterstützt werden.

Die von der Gasversorgungsindustrie angeführten Probleme (z.B. Brennwertkontrolle), bei der Einspeisung von Biogas könnten mit dieser neuartigen Messtechnik gelöst werden und somit helfen einen wichtigen Hinderungsgrund kurzfristig aus dem Weg zu räumen. Die Geräte können nach Abschluss des Projektes dann für den Einsatz in Biogasanlagen und Aufbereitungsanlagen zum Einsatz kommen. Weitere Anwendungsbereiche wie Deponiegas- und Grubengasnutzung lassen sich ebenfalls mit den Ergebnissen des Projektes erschließen. Hier ist vor allem die Nutzung für Anwendungen (Regelungstechnik) von Brennstoffzellen mittelfristig einzubeziehen.

Die Technologie ist aber auch nach Abschluss des Projektes für weitere wichtige messtechnische Problemlösungen geeignet, wie z.B. als Ersatz für FID's bei der Feuerungsoptimierung.

Im Rahmen des Projektes soll daher ein miniaturisiertes Analysensystem entwickelt werden, das die Anforderungen hinsichtlich der Genauigkeit und Kosten erfüllt. Nachdem erste Laborversuche zeigten, dass auf Basis eines durchstimmbaren Interferenzfilter (Fabry-Perot-Interferometer FPI) keine ausreichend genauen Messungen erzielt werden können, wurde versucht, das Projektziel mit Hilfe von If-Filtern mit konstanter Zentralwellenlänge und vorgeschalteten Gasfilter zu realisieren.

Um die Umwelteinflüsse (Temperatur/Luftdruck) auf das Messergebnis möglichst gering zu halten, muss der gesamte Aufbau genau thermostatisiert werden. Weiterhin wird eine Integration in ein explosionsgeschütztes Gehäuse (Ex-d) vorgesehen, um die einschlägigen Ex-Normen erfüllen zu können. Zuerst wurde das optische Sensordesign, mit Auswahl der optischen Komponenten wie zum Beispiel der Strahlungsquelle, des IR-Detektor sowie der Küvettenaufbau und die benötigten If-Filter festgelegt. Im folgendem wurde dann eine Auswerteelektronik entwickelt, welche sich an den gegebenen Anforderungen orientiert. Die benötigten Kompensationsmethoden für Druck – und Temperaturschwankungen sowie für die Linearisierung wurden ausgearbeitet und in Form einer einsatzfähigen Firmware -als Gerätesoftware- realisiert. Die Signalverarbeitungssoftware dient als Oberfläche zur Bedienung und Konfiguration der Auswerteelektronik. Sie kann als Ausgangspunkt für weitere Applikationen angesehen werden. Mit Hilfe der Signalverarbeitungssoftware können die einzelnen Gassensoren kalibriert, kompensiert und modifiziert werden. Ebenfalls ist eine Justierung der Gassensoren auf definierte Gaskonzentrationen mittels einer Ein-Punkt-Justierung im Messgasbereich oder einer Nullpunktjustierung mit Inertgas möglich. Mit dem aufgebauten Prototyp wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, bezüglich der Kennlinie und der resultierenden Linearität, der Temperatur- und Druckeinflüsse, der Selektivität der Sensoren untereinander, der Gasvorlaufsheizung, der modifizierten Küvettenoberfläche, der T90- Anstiegszeit und dem Driftverhalten. Es wurde die Querempfindlichkeit in definierten Gasgemischen untersucht.

Hauptteil

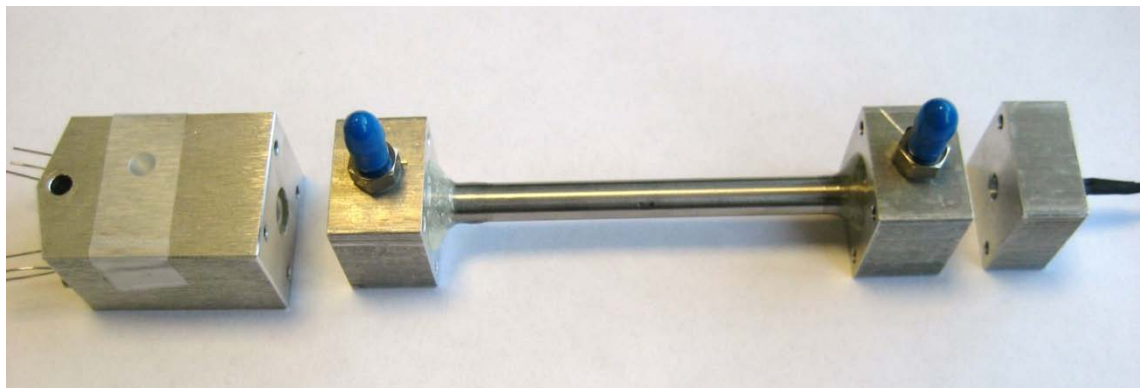
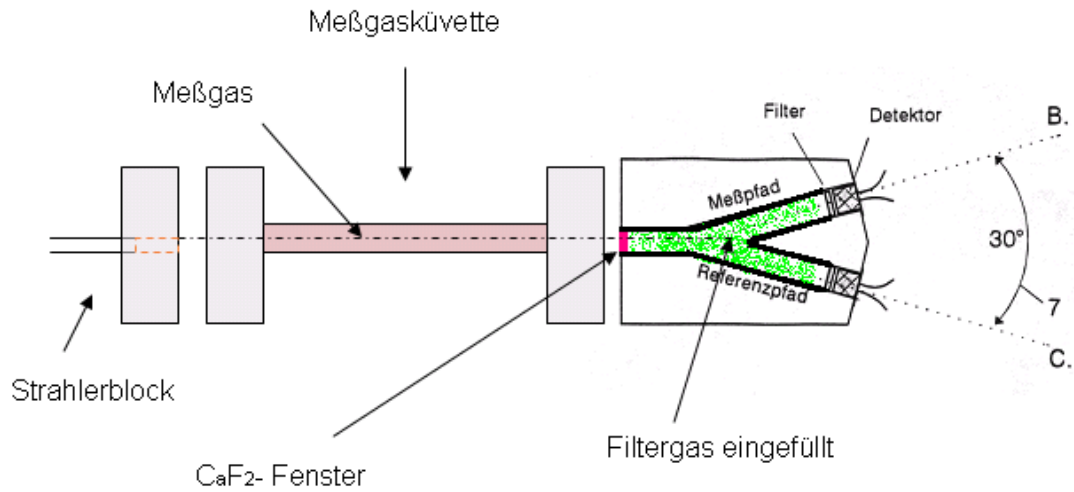
Die Vorversuche ergaben, dass der FPI-Aufbau noch nicht die gleiche Messqualität aufweist wie ein herkömmliches Filterfotometer mit konstanter Wellenlänge. Ein Grund für dieses Resultat ist sicherlich die geringe Transmission durch das FPI. Parallel dazu wurde daher hauptsächlich ein Konzept verfolgt, in dem eine Selektivitätssteigerung durch eine vorgeschaltete Gasfilterung auf Basis eines Filterfotometers mit konstanter Wellenlänge erfolgt. Nachdem sich der FPI Aufbau als nicht zielführend erwiesen hat, wird in diesem Bericht maßgeblich das Verfahren mit konstanten If-Filtern beschrieben.

1. Optisches Sensordesign

1.1. Sensordesign

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde eine Sensorgrundversion entwickelt, welche auf die Anforderungen des jeweiligen Prototypens modifiziert wurde.

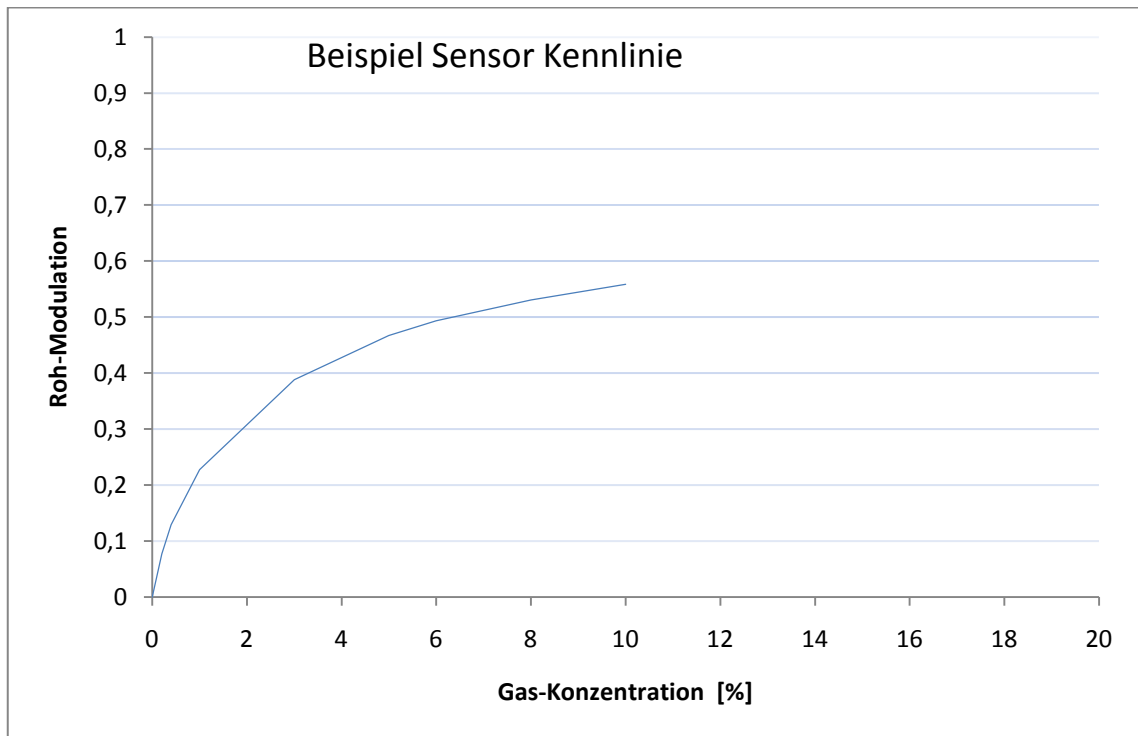
Die folgende Abbildung zeigt das grundsätzlich eingesetzte Sensorprinzip, den IR-Strahler Block, die Messgasküvette, den Detektorkopf und dessen Gasfilterung. Sowie die If-Filter, welche den Sensor auf das zu messende Gas optimieren. Ebenfalls wird der Referenzkanal gezeigt, welcher aber nicht auf das zu messende Gas anspricht, sondern ausschließlich dazu dient, die Stabilisierung und Optimierung der Langzeitdrift zu gewährleisten. Er erfasst die Intensitätsänderungen basierend auf der Alterung der Strahlungsquelle oder der Verschmutzungen der Messgasküvette. Die Information wird in die Auswertung mit einbezogen und verrechnet.



1. Abb. Sensorgrundversion (um 180° gedrehte Ansicht)

Zu erkennen ist der modulare Aufbau, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, variable Küvettenlängen für unterschiedliche Messbereiche einsetzen zu können. Die Gasfiltration ist direkt im Detektorkopf implementiert worden, die Trennung zum Messgas wird durch ein eingesetztes Fenster (CaF₂-Fenster) in Richtung der Messgasküvette gewährleistet.

In den Prototypenaufbau für die Propanmessung wurde 100 Vol.-% Methan in den Gasfilter eingefüllt, im Gegensatz zum Prototypenaufbau für die Methanmessung, wo hingegen 100 Vol.-% Propan in den Gasfilter gefüllt wurde. Der integrierte Gasfilter soll nach Möglichkeit die entstehende Querempfindlichkeit reduzieren, indem die Absorption des Querempfindlichkeit verursachenden Gases in die Sättigung getrieben wird (abhängig von der optischen Wegstrecke, siehe Lambert-Beersche Gesetze). Eine weitere Erhöhung der Konzentration dieses Gases wird auf Grund der Sättigungserscheinung nur mit deutlich minimierten Effekten einhergehen.



2. Abb. Sensor Kennlinie Sättigung

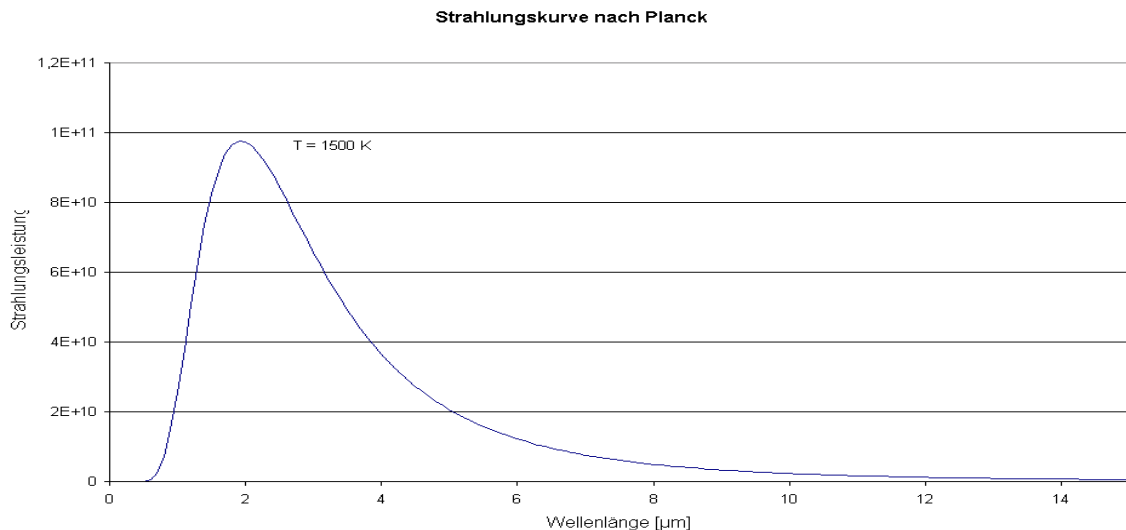
In der gezeigten Abbildung ist eine Kennlinie gezeigt, welche sich schon leicht im Sättigungsbereich befindet, eine weitere Erhöhung der Gaskonzentration bei unverändertem optischen Aufbau würde die Kennlinie weiter in die Sättigung treiben, die Modulationshöbe würden immer geringer werden. Die Modulation wird aus den Rohwerten der Detektoren durch Quotienten-Bildung errechnet. Die Wirkung der Gasfilter kann aber nur als unterstützend im Zusammenhang mit optimalen If-Filtern angesehen werden.

1.2. IR-Quelle

Als Quelle für die benötigte Infrarotstrahlung können unterschiedliche Strahler zum Einsatz kommen. Zum einen kann auf einen sehr einfachen Glühwendelstrahler zurückgegriffen werden, zum anderen würde sich ein Dünnschichtstrahler auf Grund seiner optimierten Modulationsfrequenz als auch seiner deutlich besseren Abstrahlung im oberen μm -Wellenlängenbereich anbieten. Ferner ist der Dünnschichtstrahler auch mit integriertem Reflektor erhältlich, was wiederum die Strahlenführung innerhalb der Messgasküvette optimiert.

Glühwendelstrahler

Der Aufbau der Glühwendelstrahler ist vergleichbar mit handelsüblichen Glühlampen. Er besteht aus einem zum Wendel aufgedrehten Glühdraht, welcher innerhalb eines Glaskolbens an zwei Stützen aufgehängt und mit den Anschlüssen kontaktiert ist. Da diese Glühstrahler ein alterungsabhängiges Intensitätsverhalten zeigen, wurden diese Glühstrahler vor dem Einsatz in den Gassensoren künstlich vorgealtert, um in einem stabilen Betriebsbereich zu gelangen. Die künstliche Alterung wurde durch einen vier wöchigen Dauerbetrieb der Glühstrahler mit Nennspannung erreicht. Das Spektrum des Glühstrahlers ist in erster Näherung mit dem eines schwarzen Strahlers zu vergleichen.

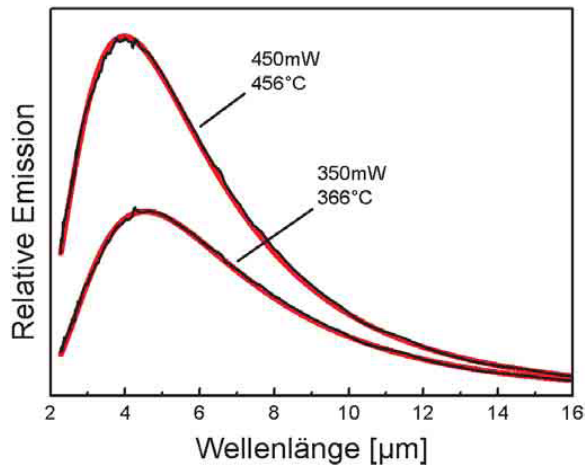


3. Abb. Strahlungskurve nach Planck

Messungen ergaben, dass für das Einschalten des Glühstrahlers circa 200 ms eingeplant werden müssen ($0-98 \%$ Helligkeit) und circa 140 ms für den Einschaltvorgang benötigt werden ($100-2 \%$ Helligkeit). Zu erkennen ist, dass die bereitgestellte Infrarotstrahlung im Bereich von $5 \mu\text{m}$ schon unterhalb von 20% der maximalen Intensität fällt. Womit ein Einsatz dieser Strahler im oberen μm -Bereich fraglich ist.

Dünnschichtstrahler

Die höhere Modulierbarkeit basiert auf dem schnelleren Ansprechen der aktiven Schicht des Dünnschichtstrahlers. Somit lassen sich auch Sensoren fertigen, welche mit Abtastraten von 5-10 Hz einhergehen. Desweiteren ist das Abstrahlungsspektrum der Dünnschichtstrahler breiter und erlaubt somit auch den Einsatz dieser Strahler für Messungen im oberen μm -Bereich.



4. Abb. Emissionsspektrum der Dünnschichtstrahler ⁸

Zu erkennen ist eine deutliche Ausweitung des Emissionsspektrums im Vergleich zu dem des Glühstrahler. In Folge dessen werden die Dünnschichtstrahler in den folgenden Versuchen als Standard IR-Strahler eingesetzt. Die eingesetzten Dünnschichtstrahler werden in den durchgeführten Untersuchungen mit vorgeschaltetem Reflektor betrieben.

⁸ Leister Axetris GmbH, Produktdatenblatt IR 60

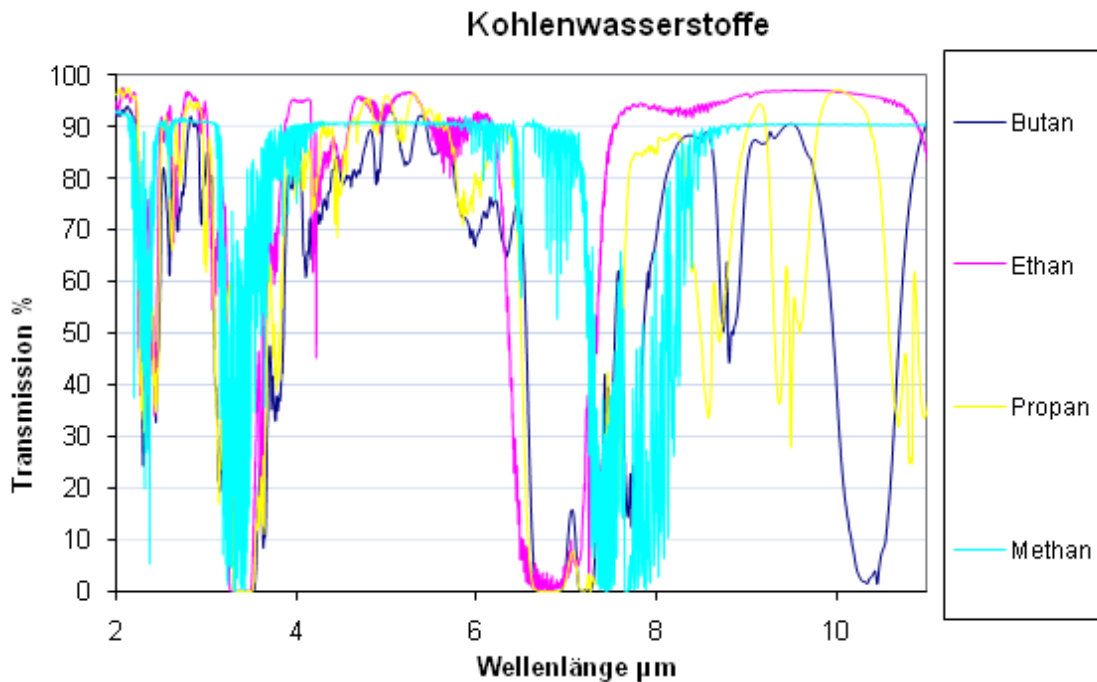
1.3. IR-Detektor

Als IR-Detektoren wurden pyroelektrische Detektoren eingesetzt. Diese nutzen mit ihrem Aufbau aus ferroelektrischen Kristallen und der damit einhergehenden permanenten Polarisation den pyroelektrischen Effekt aus. Bei Erwärmung dieser Materialien durch einfallende Infrarotstrahlung verändern sich auch die Polarisation und die Dipolmomente bedingt durch die geänderten Abstände im Kristallgitter. Durch diese Prozesse entstehen Ladungen auf der Oberfläche. Diese können nachher als elektrisches Signal weiterverarbeitet werden, denn sie sind proportional zur Änderung der Strahlungsleistung. Die eingesetzten Detektoren werden mit einer internen Temperaturkompensation betrieben, indem ein zweites Kristallgitter von der einfallenden IR-Strahlung abgeschirmt, im inneren des Detektors zur Kompensation der Temperaturfehler genutzt wird.

Die in den Prototypen eingesetzten Detektoren wurden mit einem zusätzlichen Schutzfenster betrieben. Dieses Schutzfenster ist dazu da, Luftfeuchtigkeit und andere äußere Umwelteinflüsse nicht in das Innere des Detektors eindringen zu lassen. Die benutzten If-Filter des Prototyps wurden dementsprechend vor dieses Schutzfenster im Detektorblock eingesetzt. Dieses Schutzfenster erwies sich allerdings in einigen Versuchen als hinderlich, nicht nur weil als Faustwert circa 10 % Transmission pro Fenster verloren gehen, sondern auch, weil das Schutzfenster ein eigenes Transmissionsspektrum aufweist, welches mit einigen ausgewählten If-Filtern nicht zu vereinbaren ist (siehe Kapitel: If-Filter). Nach der Prototypenphase wird das Schutzfenster gegen das definierte If-Filter getauscht. An dieser Stelle werden zukünftig weitere, deutliche Verbesserungen erwartet.

1.4. IF-Filter

Um das Projektziel zu erreichen, wurden die If-Filter so gewählt, dass möglichst wenig Überlappung der Absorptionsbanden der einzelnen Gase vorlag. Die betrachteten Hauptgase stellten in erster Näherung Methan und Propan dar, wobei im weiteren Verlauf auch auf Butan eingegangen worden ist.



5. Abb. Kohlenwasserstoffe Spektrum Übersicht

Zu erkennen ist die für Kohlenwasserstoffe typische Überlagerung der Absorptionsspektren einzelner Kohlenwasserstoffe. Es zeigen sich aber auch Bereiche in denen eine selektive Messung möglich erscheint, wie zum Beispiel bei Butan im Bereich von 10,4 µm. Die Absorptionsspektren wurden mit 100 Vol.-% des jeweiligen Gases aufgenommen.

Messgas	If-Filter	Filtergas	Messbereich	IR-Quelle
Propan	3,36 µm Standard HC	Methan	0-10 Vol.-% C ₃ H ₈	Glühstrahler
Propan	6,8 µm	Methan	0-10 Vol.-% C ₃ H ₈	Dünnschicht
Methan	3,25 µm	Propan	0-100 Vol.-% CH ₄	Glühstrahler
Methan	7,32 µm	Propan	0-100 Vol.-% CH ₄	Dünnschicht
Methan	7,9 µm	Propan	0-100 Vol.-% CH ₄	Dünnschicht
Methan	3,36 µm Standard HC	kein Filtergas	0-100 Vol.-% CH ₄	Glühstrahler
Butan	10,4 µm	Methan/Propan	0-100 Vol.-% C ₄ H ₁₀	Dünnschicht

1. Tabelle If-Filter Übersicht

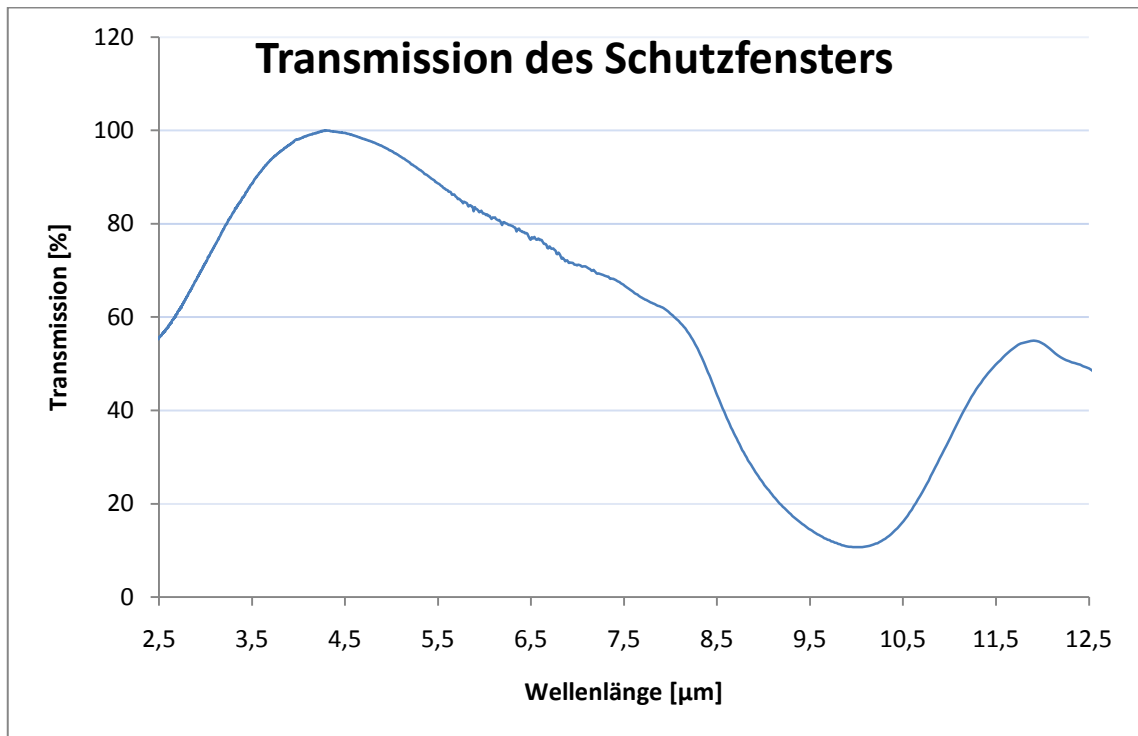
Die markierten If-Filter werden in diesem Bericht beschrieben, da diese sich mit deutlichen Vorteilen (Selektivität) gegenüber den anderen aufgeführten If-Filtern darstellten.

Die Propansensoren wurden mit einem Messbereich von bis zu 10 Vol.-% entwickelt, die Methansensoren bis zu einem Messbereich von bis zu 100 Vol.-%. Für den Propansensorprototyp wurde eine 20 mm lange und für den Methansensorprototyp eine 5 mm lange Messgasküvette gewählt.

Es wurden If-Filter mit den in der Tabelle angegebenen Zentralwellenlängen (CWL) hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit für die angestrebte messtechnische Lösung untersucht. Hierzu wurden Bereiche ausgewählt, welche möglichst keine oder aber nur geringe Absorptionen von Fremdgasen aufweisen. Ebenfalls wurde ein Standard If-Filter für Kohlenwasserstoffe zu Vergleichszwecken mit aufgebaut und vermessen.

Das im Kapitel der Detektoren erwähnte integrierte Schutzfenster ist während der durchgeführten Messungen stets vor dem Detektor verbaut worden. In der Prototypenphase können die zu testenden If-Filter aus fertigungstechnischen Gründen nicht direkt vom Hersteller auf den Detektor montiert werden. Um während der Herstellung der Detektoren und dem Aufbringen/Vorschalten unserer Prototypen If-Filter, die empfindliche Schaltung im inneren des Detektors nicht zu beschädigen, wurden diese Schutzfenster bei der Produktion aufgebracht. In Zukunft könnte dieses Schutzfenster direkt vom Hersteller durch den zu benutzenden If-Filter ausgetauscht werden. Diese Vorgehensweise würde zwar den Stückpreis der Detektoren erhöhen, jedoch würde aber mindestens bis zu 10 % mehr Transmission gemessen werden können.

Der Referenzdetektor wurde bei allen Prototypen mit einem If-Filter mit 4 µm CWL betrieben.



6. Abb. Transmissionsspektrum Schutzfenster

Auf der oben gezeigten Abbildung ist das Transmissionsspektrum des Schutzfensters dargestellt. Im unteren bis zum mittleren Bereich ist die Reduzierung der Transmission für eine erste Versuchsphase hinnehmbar, aber im oberen Bereich gegen 10 μm ist die Transmission sehr stark eingeschränkt. Da besonders in den oberen Wellenlängenbereichen der IR-Strahler ebenfalls stark an Emissionsleistung verliert, muss dieser Effekt unbedingt zukünftig berücksichtigt werden. Im speziellen gilt dies besonders für den Butansensorprototyp.

Die in der Tabelle aufgeführten If-Filter für die Standard Kohlenwasserstoffmessung wurden als Grundlage eines ersten Tests der Gasfilterung genutzt. Hier zeigte sich eine Optimierung, jedoch erwies sich der aufgebaute Sensor mit diesem Standard If-Filter und der Gasfilterung (100 Vol.-% CH₄ für die Propanmessung) als nicht ausreichend selektiv. Es konnte während einer Begasung mit nur 80 Vol.-% CH₄ bereits eine Querempfindlichkeit gemessen werden, die mehr als 1 Vol.-% C₃H₈ entspricht. Im folgendem wird somit der entwickelte Propansensorprototyp bei 6,8 μm beschrieben, welcher eine Verbesserung aufweist.

2. Auswertelektronik

Um den Anforderungen des Projektziels nachzukommen, wurde eine Auswertelektronik als Prototyp entwickelt, welche die maßgeblichen Eigenschaften einer schnellen hochauflösenden Sensorik bereitstellt. Mit den Abmessungen im Europakarten-Format ist die entwickelte Auswertelektronik kompakt und bietet gleichzeitig ein enormes Potential für den Einsatz in weiteren unterschiedlichen Umweltsanwendungen. Die Auswertelektronik wurde so konzipiert, dass diese in der Lage ist, bis zu zwei unabhängige IR-Gassensoren aufzunehmen und diese mit einer hohen Genauigkeit und Auflösung auszuwerten. Aufgrund der langjährigen Erfahrung der Sensors Europe GmbH in dem Gebiet der Gasmesstechnik, konnten viele Erfahrungen in die Entwicklung mit eingebracht werden. So wurde zum Beispiel darauf Wert gelegt, einen bekannt gewordenen Mikrofon-Effekt zu umgehen, um somit keine zusätzlichen parasitären Störungen in die Signalleitungen einzuspeisen. Die Bauteilgüte wurde mit Hinblick auf den möglichen Einsatzort in der Nähe von Biogasanlagen und generell harschen Umgebungsbedingungen besonders hoch gewählt, um zum Beispiel keine hohe Anfälligkeit gegenüber Schwefelwasserstoffgas erwarten zu müssen.

Die Signalverarbeitung basiert auf einer Zerlegung des Signals in seine Frequenzanteile (FFT-Fast Fourier Transformation), um letztendlich nur den Teil auszuwerten, welcher auf die vorher aufgegebene Modulationsfrequenz der IR-Quelle zutrifft. Durch dieses Verfahren ist es möglich, das Rauschen des Signals weiterführend zu minimieren. Ebenso wird durch diese Art der Signalauswertung sichergestellt, dass es nicht zu einem starken zeitlichen Verzug auf Grund analoger Filterstufen kommt.

Um die Auswertelektronik anzusprechen, kann mittels USB-Anschluss eine Verbindung zu einem PC aufgebaut werden, auf dem im Vorfeld die Hostsoftware installiert wurde. Weiterhin sind eine RS-485 Schnittstelle sowie für jeden Gassensor separate analoge Ausgänge vorhanden. Ein analoger Eingang für etwaige Anbindungen von vorverstärkten Signalen ist implementiert worden. An diesen analogen Eingang könnte das vorverstärkte Signal eines elektrochemischen Gassensors eingebunden werden (0-5V, 10bit Auflösung), um letztendlich bis zu drei Gase messen zu können.

Um die Druckeinflüsse zu erfassen und kompensieren zu können, befindet sich ein Drucksensor (800 - 1200 mbar) auf der Auswertelektronik, welcher den Druck des Messgases ermittelt. Für die Temperaturfehlerkompensation ist für jeden Sensor ein separater Temperaturfühler vorgesehen, welcher direkten Kontakt zum Detektorgehäuse des jeweiligen Gassensors hat. Somit können auch Schwankungen der Thermostatisierung korrigiert werden.

3. Gerätesoftware

Um die Auswertelektronik auch ohne Host-PC betreiben zu können, ist eine Firmware mit den benötigten Algorithmen und den gespeicherten Daten auf der Auswertelektronik entwickelt und installiert worden.

4. Signalverarbeitungssoftware

Um die Auswertelektronik konfigurieren zu können, musste eine Signalverarbeitungssoftware geschaffen werden, die es erlaubt auf unterschiedlichen Servicebereichen entsprechende Konfigurationen vorzunehmen.

4.1. Bedienoberfläche

Die Hostsoftware beruht auf einer webbasierten Benutzeroberfläche und stellt die Anbindung für bis zu acht separate Auswertelektroniken dar. Über virtuelle COM-Ports wird die Kommunikation zur Auswertelektronik realisiert. Es werden Informationen über den aktuellen Messwert des jeweiligen Kanals, über die Temperatur des jeweiligen Kanals, der angelegten Versorgungsspannung und der aktuell vorliegenden Uhrzeit (UTC) dargestellt. Ferner werden der analoge Eingang und der Name des zu messenden Gases angezeigt. Integriert ist ein Datenlogger, um die Messergebnisse während des Einsatzes der Hostsoftware speichern und in Microsoft Excel auswerten zu können. Die Hostsoftware wird zur Re-Justierung der Sensoren benötigt. Es kann eine Nullpunktkalibrierung mit Inertgas oder einer Ein-Punkt-Kalibration im Messbereich durchgeführt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Auswertelektronik flexibel auf unterschiedliche Prüfgaskonzentrationen einzustellen, um mit diesen eine definierte Ein-Punkt-Kalibration durchzuführen.

Mittels der RS-485- Schnittstelle kann die als Prototyp entwickelte Auswertelektronik gleichermaßen angesprochen und justiert werden.

5. Laboruntersuchungen

In dem folgenden Kapitel wird auf die durchgeführten Untersuchungen eingegangen. Um die Übersicht zu gewährleisten, werden nur projektzielrelevante Ergebnisse ausführlich angeführt. Die weiteren erzielten Ergebnisse werden kurz angesprochen.

Die folgenden Untersuchungen beziehen sich maßgeblich auf den Prototypen mit 7,9 μm CWL für die selektive Methanmessung und auf den Prototypen mit 6,8 μm CWL der querempfindlichkeitsoptimierten Propanmessung. Desweiteren wurde ein Sensor mit einem Standard HC Filter (3,36 μm , o. Gasfilterung) und der entwickelte Prototyp der Butanmessung mit 10,4 μm CWL auf der entwickelten Auswerteelektronik eingesetzt, um Vergleichsmessungen durchführen zu können.



Abb. Testaufbau in isoliertem Gehäuse

Gezeigt wird die als Prototyp entwickelte Auswerteelektronik mit den beiden entwickelten Sensortypen. Zur besseren Übersicht wurden die Gasvorlaufheizung und der Drucksensor entfernt. Die Isolierung auf dem Methansensor wurde ebenfalls entfernt, um einen Blick auf den Thermostaten erhalten zu können. Das Gehäuse wurde komplett mit 7 mm dicken Styropor mit Aluminiumummantelung isoliert. Die gezeigte Version ist noch nicht Ex-Geschützt.

5.1. Modifizierte Küvettenoberfläche

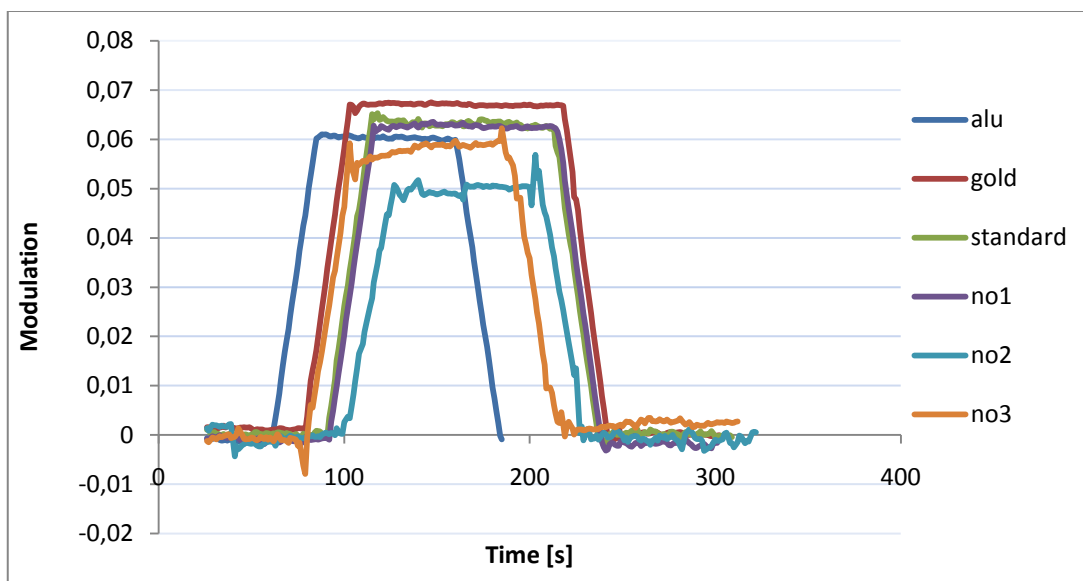
Es wurden Untersuchungen durchgeführt in denen festgestellt werden sollte, welche(s) Oberflächenbeschaffenheit / Oberflächenmaterial der Küvette die besten Ergebnisse bezüglich der erreichten Modulation bei gleichem optischen Aufbau aufweist.

Die unterschiedlichen Küvetten wurden alle mit dem gleichen optischen Komponenten getestet. Als Test If-Filter wurde ein Standard Filter für Kohlenwasserstoffe eingesetzt, als Prüfgas wurde 1Vol.-% CH₄ in N₂ benutzt. Die IR-Quelle wurde durch einen Glühstrahler realisiert.

Testobjekte:	Länge	Material/Info
Aluminium Rohr gezogen	90mm	Aluminium Rohr
Vergoldetes Edelstahlrohr	90mm	Goldbeschichtetes Rohr
Standard AL- Küvette Poliert	90mm	Aluminium Standard
No.1	90mm	AL Hochfest, Handpoliert
No.2	90mm	AL 99,85%, gegläntzt
No.3	90mm	AL 99,5%, gegläntzt

2. Tabelle Testobjekte des Küvettenests

Verglichen wurden Küvetten aus gezogenem Aluminiumrohr, Standard Küvetten aus vergoldeten Edelstahlrohr, Standard Aluminium Küvetten (mechanisch poliert) und eine Küvette aus hochfesten Aluminium (per Hand poliert). Sowie zwei Aluminiumlegierungen welche elektrolytisch poliert wurden.

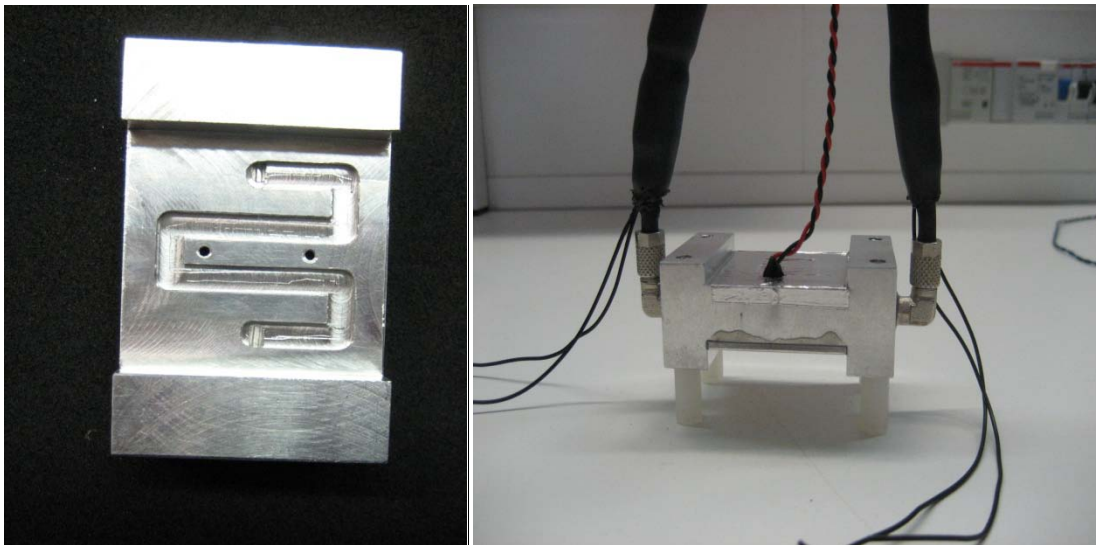


7. Abb. Ergebnisse des Küvetten-Materialtest

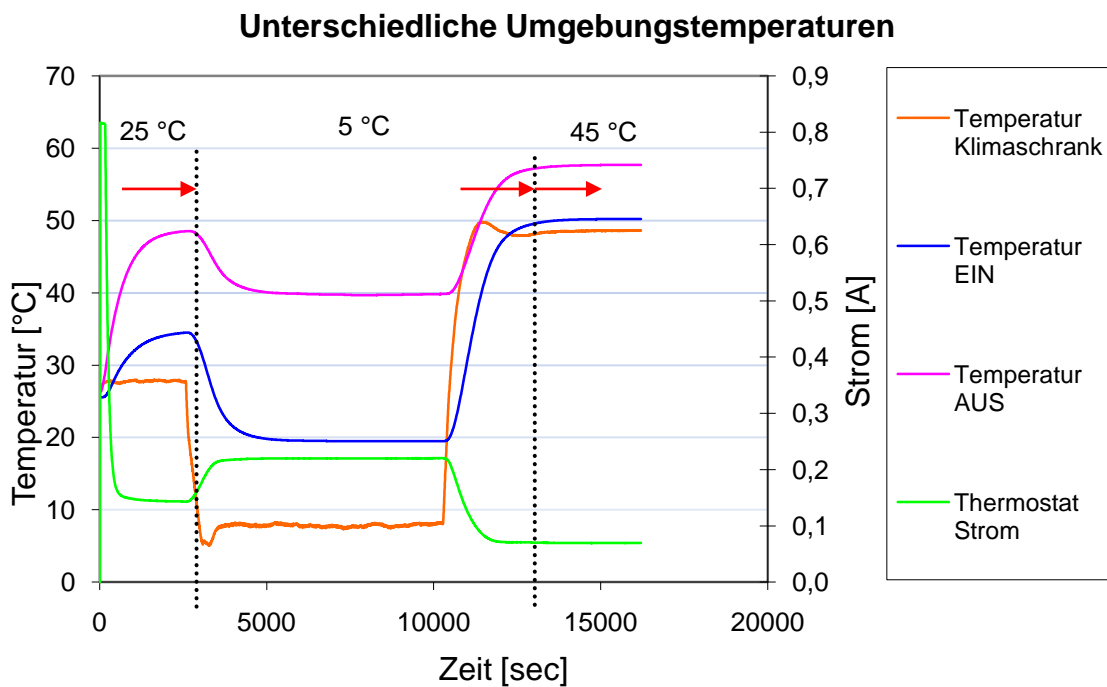
Anhand der Ergebnisse ist erkennbar, dass die zusätzliche Bearbeitung der inneren Küvettenoberfläche (No.2 und No.3) in Form von elektrolytischem Polieren keinen Vorteil erbringt und somit der erhebliche Mehraufwand bei der Produktion nicht gerechtfertigt ist. Das vergoldete Edelstahlrohr führt den Vergleich an, gefolgt von der Standard Aluminium Küvette (mechanisch poliert) und der per Hand polierten Küvette aus hochfesten Aluminium. Auch hier zeigt sich, dass der Mehraufwand durch eine aufwendige Handpolitur nicht gerechtfertigt ist.

5.2. Gasvorlaufheizung

Um das eingeführte Messgas anzuwärmen, welches unter Umständen starken Eingangstemperaturschwankungen unterliegt, wurde eine kleine Gasvorlaufheizung entwickelt. Dieser massive Aluminiumblock wird mittels eines Thermostaten auf eine definierte Temperatur beheizt und ist auf der Rückseite mit Mäandern versehen, welche eine möglichst große und lange Kontaktfläche des Messgases zum Gasheizungsblock gewährleisten.



8. Abb. Mäander der Gasvorlaufheizung und komplette Gasvorlaufheizung



9. Abb. Gasvorlaufheizung für unterschiedliche Umgebungstemperaturen

Während der Messung wurde das Messgas (in dem Fall Stickstoff [N₂]) durch einen 10 m langen Schlauch innerhalb der Klimakammer geleitet, um zu gewährleisten, dass sich dieses Messgas möglichst an die vorliegenden Temperaturniveaus angleicht.

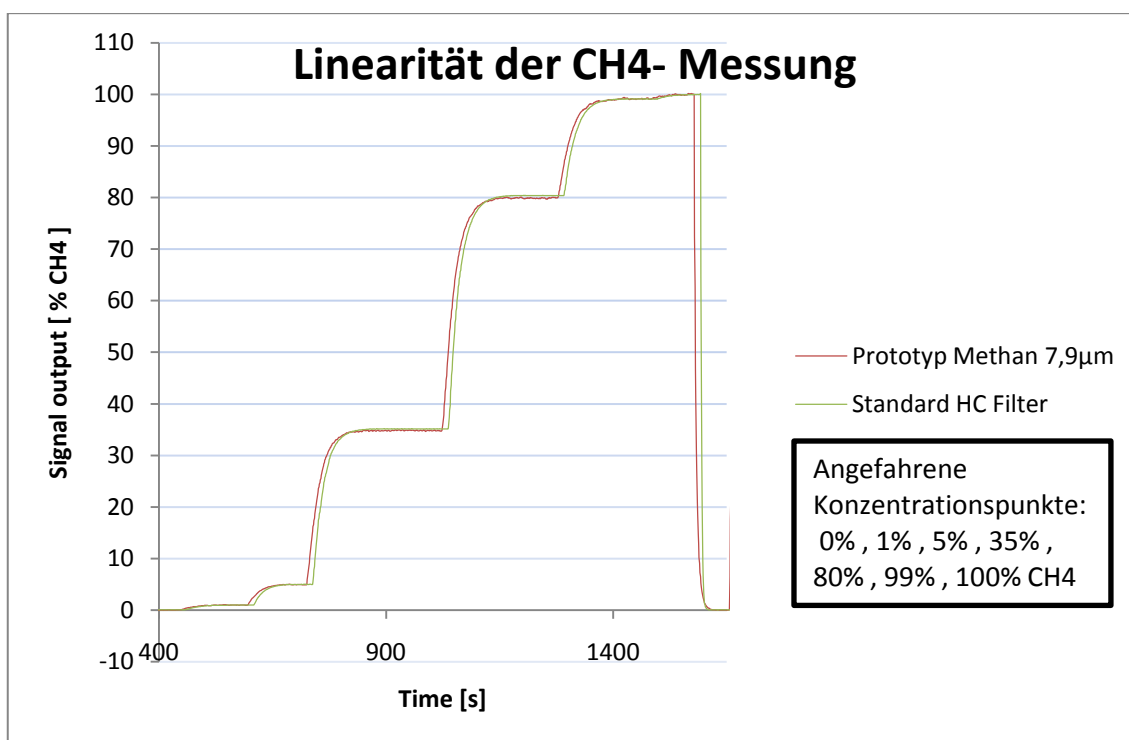
In der Abbildung werden die Ergebnisse eines Versuches mit der Gasvorlaufheizung im Klimaschrank gezeigt. Dazu wurde in den Vorlaufschlauch und in den Nachlaufschlauch jeweils ein Temperaturfühler eingebracht, welcher die Gastemperatur vor und nach der Gasvorlaufheizung erfasst (Abstand vom Heizblock 100 mm, Schlauchmaterial Viton). Weiterhin ist auch die Temperatur im Klimaschrank mit aufgenommen worden. Die erzielten Ergebnisse zeigen auf, dass es nicht möglich war, ein konstantes Temperaturniveau nach der Gasvorlaufheizung zu erhalten, in Bezug zu einer äußeren Temperaturschwankung von 25 °C auf 5 °C und auf 45 °C.

Jedoch ist zu erkennen, dass die starken äußeren Temperaturschwankungen mit einer deutlichen geringen Schwankungsbreite in die Gastemperatur einhergehen, sprich das Delta der äußeren Schwankung der Klimakammer liegt bei 40 °C (Delta von 30 °C in Bezug zu der gemessenen Eingangsgastemperatur), wo hingegen das Delta der inneren Schwankung bei 18 °C liegt. Somit ist eine Reduzierung des Einflusses der äußeren Temperaturschwankung erreicht worden.

5.3. Kennlinie und Linearität

Für die Linearisierung wurde die Sensorkennlinie mit acht Gaskonzentrationspunkten aufgenommen. Die ermittelte Kurve wurde dann durch ein Ausgleichspolynom beschrieben. Durch dieses Ausgleichspolynom konnte die gekrümmte Kennlinie in ein lineares Signal umgerechnet werden.

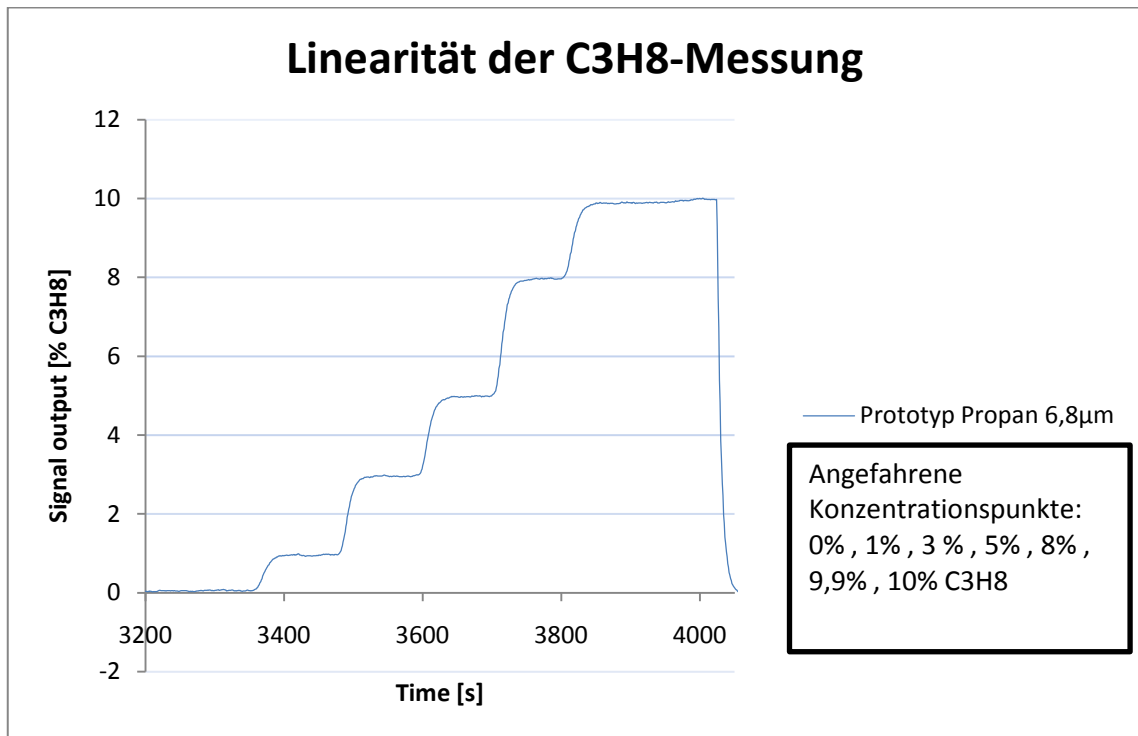
Die ermittelten Sensorkennlinien der unterschiedlichen Sensoren, bzw. die resultierenden Linearitätsverhalten werden im folgendem dargestellt.



10. Abb. Linearität der CH4-Messung

Soll-Wert	Methan 7,9 µm 0-100 Vol.-% CH4		Standard HC-Filter 0-100 Vol.-% CH4	
	Ist-Wert	rel. Fehler %	Ist-Wert	rel. Fehler %
1	0,984	-0,016	0,976	-0,024
5	4,968	-0,032	4,997	-0,003
35	34,85	-0,15	35,13	0,13
80	79,88	-0,12	80,37	0,37
99	99,08	0,08	99,07	0,07
100	99,93	-0,07	99,92	-0,08

3. Tabelle Linearitätsfehler CH4



11. Abb. Linearität der C3H8-Messung

Propan 6,8 µm 0-10 Vol.-% C3H8		
Soll-Wert	Ist-Wert	rel. Fehler %
1	0,9527	-0,473
3	2,952	-0,48
5	4,983	-0,17
8	7,967	-0,33
9,9	9,893	-0,07
10	9,985	-0,15

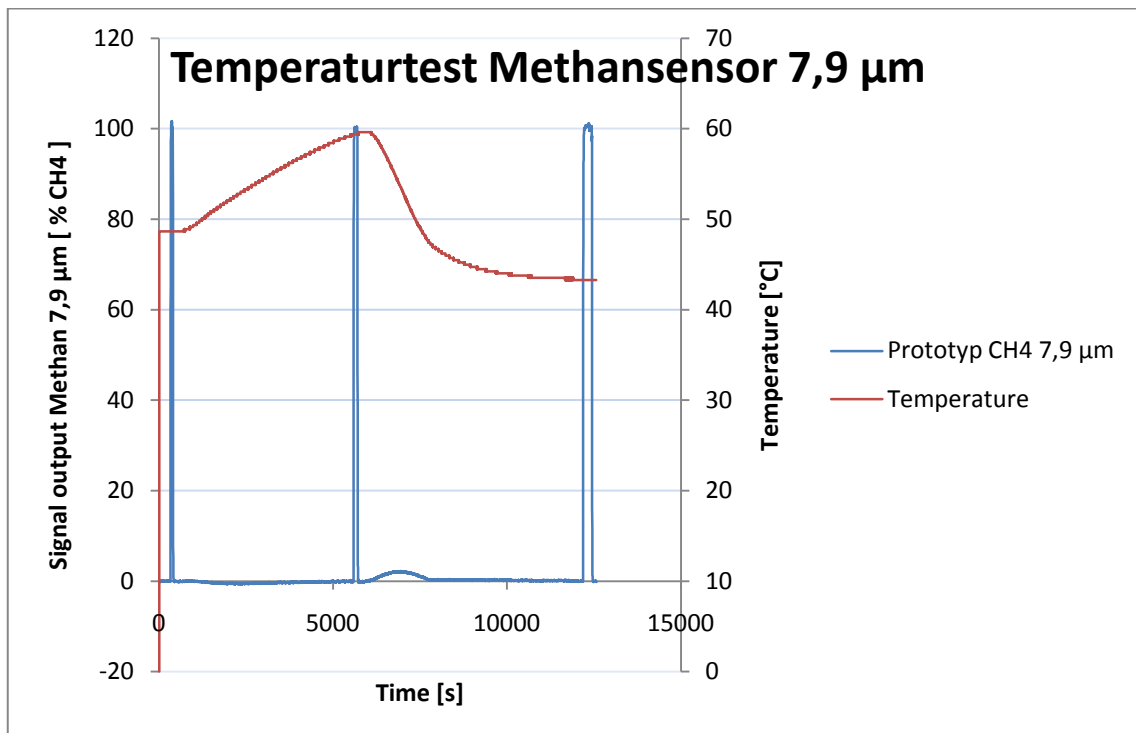
4. Tabelle Linearitätsfehler C3H8

Das eingesetzte Schutzfenster vor dem Detektor stellt besonders im Fall des Prototypens zur C₄H₁₀-Messung ein großes Hindernis dar. Die ermittelten Roh-Messwerte des Detektors für die Gasmessung ergaben nur 1/12 des Roh-Wertes des Referenzdetektors. Es stellte sich deswegen auch ein äußerst starkes Rauschen ein. Aufgrund der Erkenntnisse wurden nur noch Tests zur Querempfindlichkeit des neuen If-Filters durchgeführt, um festzustellen, ob sich weitere Maßnahmen an diesem If-Filter rechtfertigen. Es müsste zukünftig der entwickelte If-Filter bei 10,4 µm direkt in den Detektor eingesetzt werden, um die Transmission zu erhöhen/gewährleisten.

Grundsätzlich lagen die Ergebnisse der Linearitätskontrolle der Methan- und Propanmessung innerhalb der Spezifikation von +/- 1 % FS des Messbereiches.

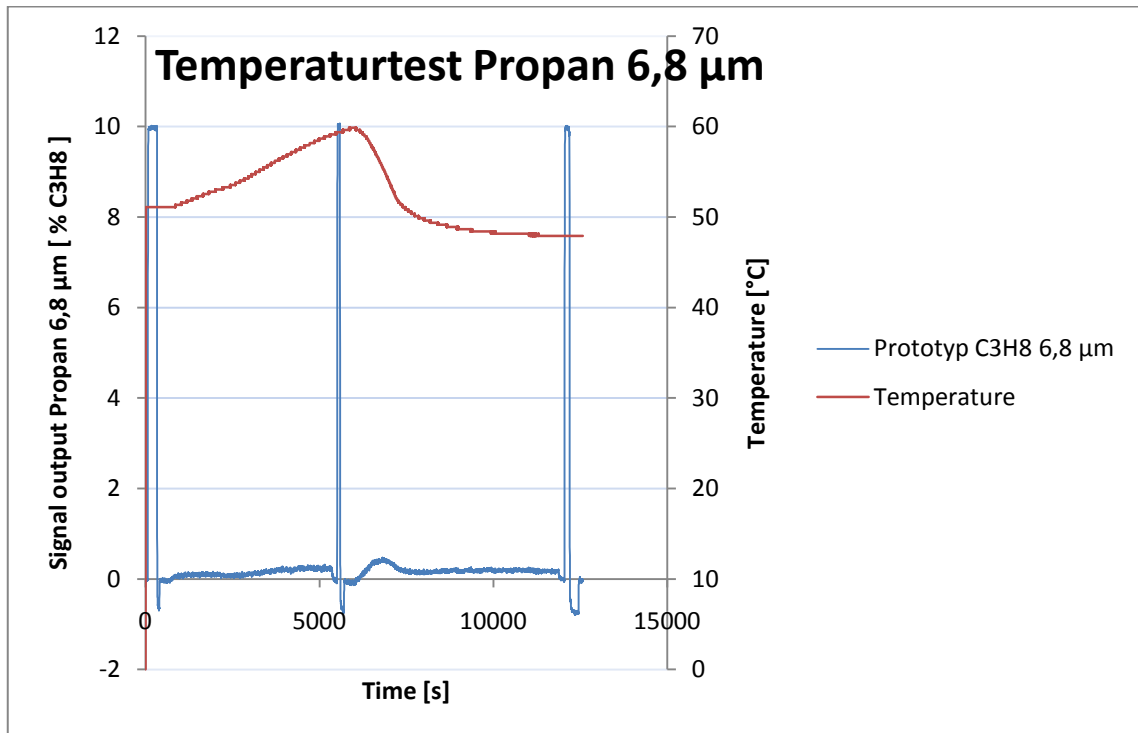
5.4. Temperatureinfluss

Mit dem vorhandenen Temperaturfühler wird die Temperatur des jeweiligen Detektorblockes ermittelt. Bei einer Untersuchung in der Klimakammer wurden unterschiedliche Temperaturniveaus angefahren und der dazugehörige Roh-Messwert aufgenommen, um im folgendem mit einem Ausgleichspolynom verrechnet werden zu können. Diese Kompensation kann im Null- und im Endpunkt separat durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass die entwickelten Prototypen einen schwerer zu kompensierenden Temperaturverlauf aufweisen (Wendepunkte im Kurvenverlauf, Parabelförmig), gegensätzlich zum Temperaturverhalten des getesteten Sensors mit Standard HC-Filter ohne Gasfilterung (linearer, bzw. leicht gekrümmter Verlauf). Der eingebrachte Gasfilter könnte in diesen Fällen die Kompensation erschwert haben. Aufgrund dessen wurden die Sensoren jeweils mit einem Thermostaten beheizt und in einem isolierten Gehäuse montiert, um die einwirkenden Temperaturschwankungen zu reduzieren. Mit den reduzierten Temperaturschwankungen wurde im Anschluss eine Temperaturkompensation durchgeführt. Weiterhin kann auch zukünftig das zugeführte Messgas, je nach Umgebungsbedingungen, mit der entwickelten Gasvorlaufheizung angewärmt werden. Die angefahrenen Temperaturniveaus in der Klimakammer lagen bei 25 °C, 50 °C und 0 °C. Das Gehäuse der Sensoren wurde mit Isoliermaterial ummantelt, die Einwirkzeit betrug mindestens 1,5 Stunden pro Temperaturschritt.



12. Abb. Temperaturverhalten Methansensor

Auf dem oben gezeigten Abbild des Temperaturtests bezüglich der Methanmessung ist zu erkennen, dass die Temperaturschwankung im Verhältnis zur eingestellten Umgebungstemperaturschwankung deutlich minimiert werden konnte. Es ist eine Temperaturschwankungsbreite von $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ um die Ausgangstemperatur herum erkennbar. Es konnte eine Temperaturfehlerspezifikation von $\pm 1\%$ FS pro $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sicher eingehalten werden. Der erkennbare Ausschlag nach dem zweiten Messgassprung ist auf einen Bedienfehler zurückzuführen.



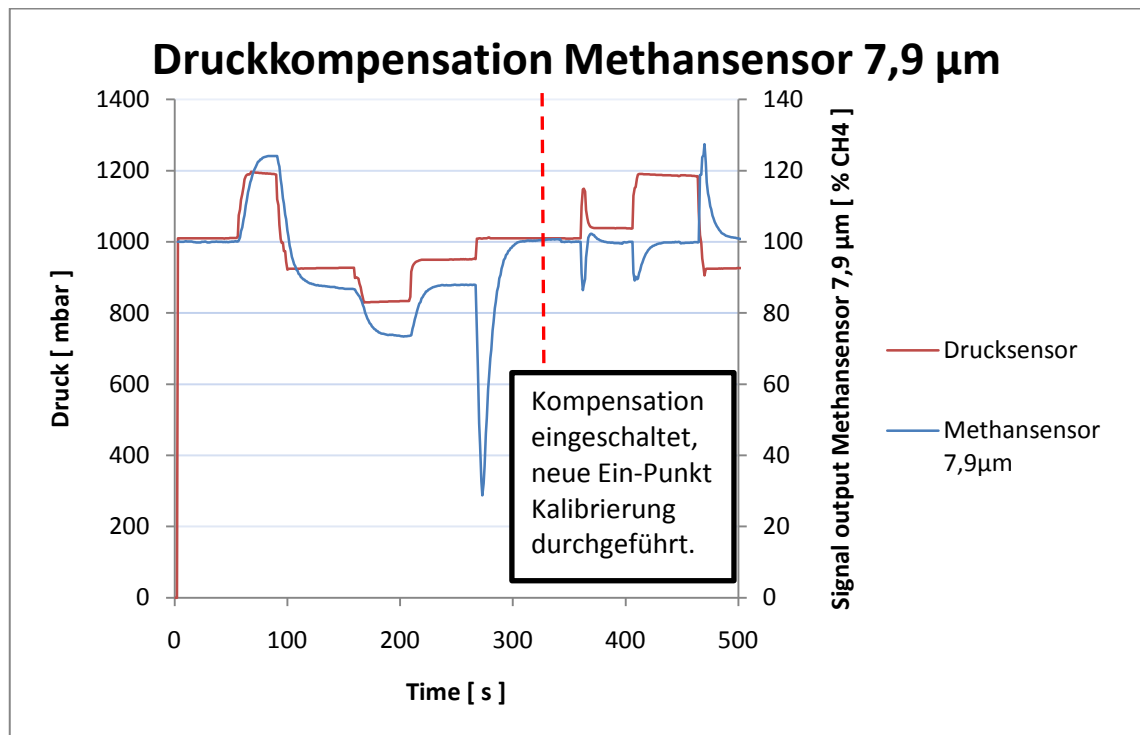
13. Abb. Temperaturverhalten Propansensor

Die Ergebnisse des Propansensors weisen ein vergleichbar gutes Verhalten auf, wie es auch beim Methansensor erkennbar wurde. Auch hier konnte eine Temperaturfehlerspezifikation von $\pm 1\%$ FS pro $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sicher eingehalten werden. Auch bei dieser Abbildung ist der Bedienfehler nach dem zweiten Gassprung zu erkennen. Der negative Ausschlag nach jedem Gassprung ist der beschriebenen Querempfindlichkeit zu Methan zuzuschreiben.

5.5. Druckeinfluss

Mit dem vorhandenen Drucksensor wurde der aktuelle Messgasdruck aufgenommen, sowie der jeweilige dazugehörige, linearisierte Messwert. Anhand von vier angefahrenen Druckniveaus und der dazugehörigen Messwerte wurde ein Ausgleichspolynom ermittelt, welches in der Firmware hinterlegt wurde, um die auftretenden Druckfehler mathematisch zu kompensieren. Der Einsatzbereich dieses in der Testphase eingesetzten Drucksensors lag zwischen 800-1200 mbar. Es konnte ein spezifizierter Druckfehler von $>0,2\%$ vom Messbereichsendwert pro 10 mbar Druckänderung eingehalten werden.

Als stellvertretendes Beispiel wird hier ein Test an dem Methansensor bei $7,9\ \mu\text{m}$ dargestellt.

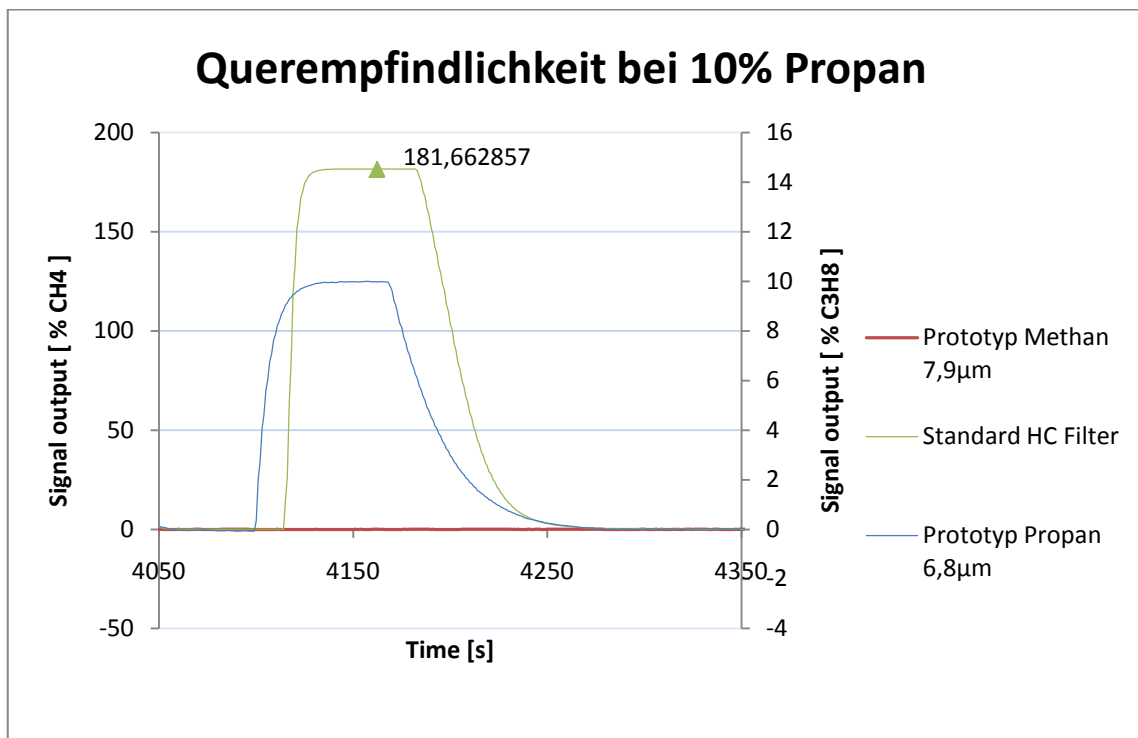


14. Abb. Druckkompensation am Beispiel Methansensor $7,9\ \mu\text{m}$

Bevor die Kompensation eingeschaltet wird, liegt der Fehler circa um den Faktor 10 höher. Nach der Kompensation stellte sich nach kurzer Einschwingzeit das spezifizierte Druckverhalten ein.

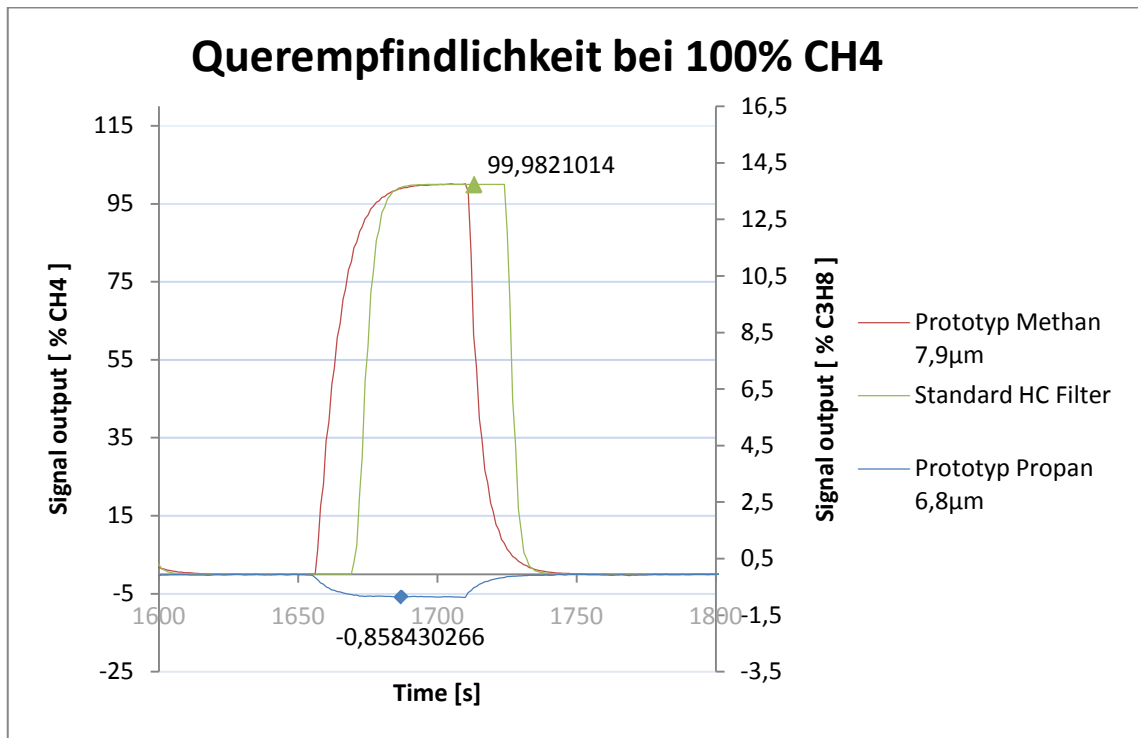
5.6. Selektivität

Das Thema Selektivität wird in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen in die Messungen zur Selektivität der einzelnen Sensoren nur mit einem Kohlenwasserstoff in Stickstoff und zum anderen in die Messungen der Sensoren im definierten Gasgemisch mit zwei Kohlenwasserstoffen in Stickstoff. Dieses vorliegende Kapitel beschreibt die Selektivitätstests der Sensoren mit nur einem Kohlenwasserstoff in Stickstoff. Es besteht die Möglichkeit, bei beiden Sensoren auf der Auswertelektronik eine mathematische Querverrechnung untereinander durchzuführen. Es ist aber nur sinnvoll, einen querempfindlichkeitsbehafteten Sensor mit dem Messwert eines selektiven Sensors zu verrechnen.



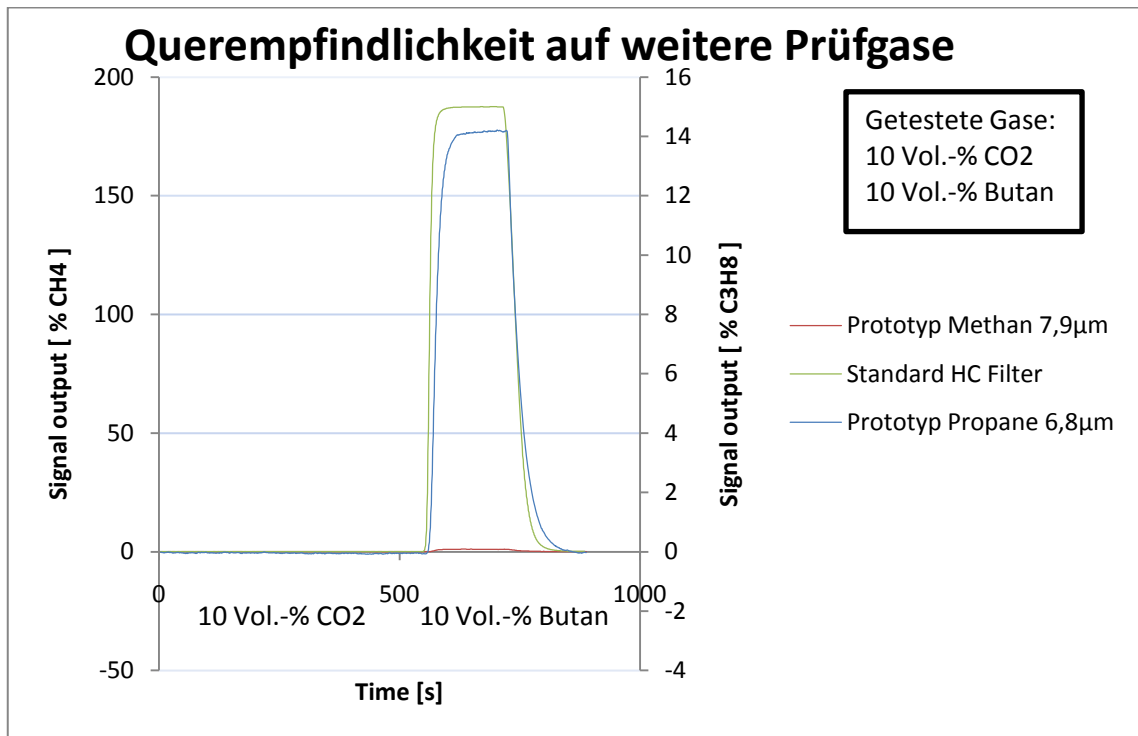
15. Abb. Querempfindlichkeit der Methansensoren

Gezeigt wird die entstehende Querempfindlichkeit auf dem Sensor mit Standard HC Filter bei Begasung mit 10 Vol.-% C₃H₈ in Stickstoff. Der Sensor mit Standard HC Filter zeigt einen Wert von 181,6 Vol.-% CH₄ an, wenn er mit 10 Vol.-% C₃H₈ begast wird. Der entwickelte Prototyp (7,9 µm) für die selektive Methanmessung weist keine Querempfindlichkeit zu dem aufgegebenen C₃H₈-Gas auf. Zur Überprüfung der vorliegenden C₃H₈-Konzentration wurde ebenfalls mit dem Prototypen zur Propanmessung gemessen.



16. Abb. Querempfindlichkeit des Propansensors

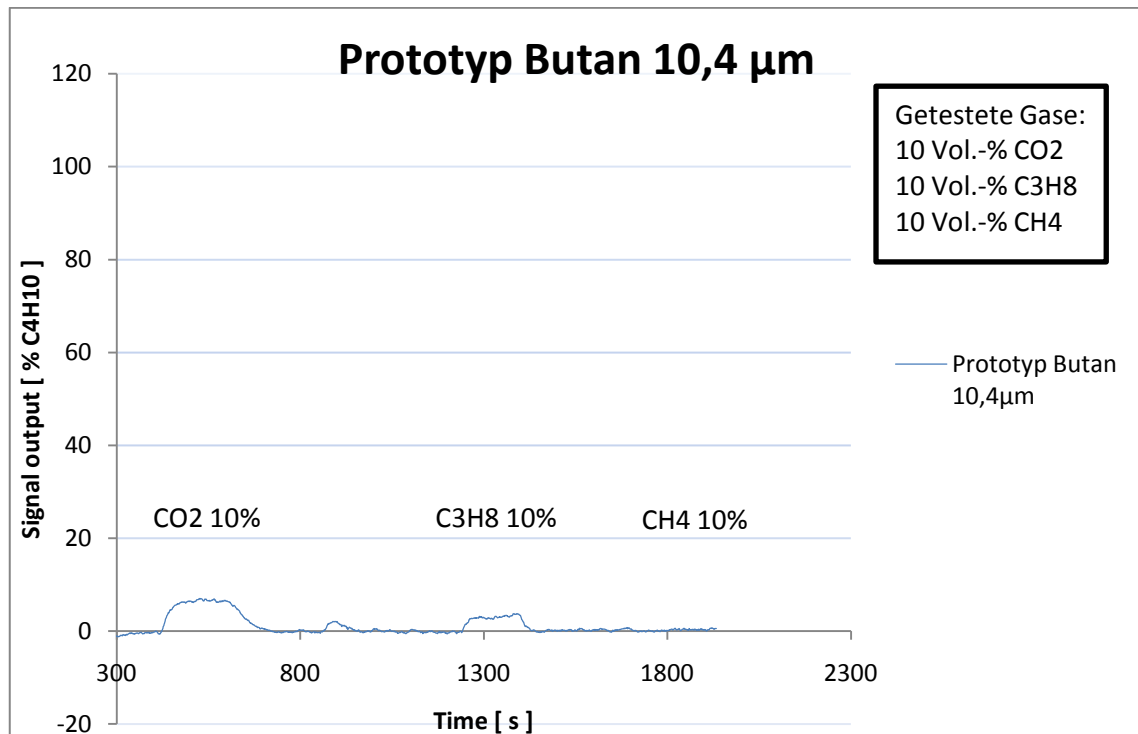
Gezeigt wird die entstehende Querempfindlichkeit auf dem Prototypen zur Propanmessung (6,8 µm) bei Begasung mit 100 Vol.-% CH₄. Der Prototyp zur Propanmessung weist unter diesen Bedingungen eine Querempfindlichkeit von -0,85 Vol.-% C₃H₈ auf. Bei einem Messbereich von 0...10 Vol.-% C₃H₈ entspricht der entstandene relative Messfehler -8,5%.



17. Abb. Querempfindlichkeit bei weiteren Prüfgasen

Es wurde 10 Vol.-% Kohlendioxid (CO₂) in Stickstoff und 10 Vol.-% Butan (C₄H₁₀) in Stickstoff auf die drei Probanden aufgegeben. Bei der Begasung mit CO₂ konnten keine Querempfindlichkeiten gemessen werden. Jedoch bei der Begasung mit 10 Vol.-% C₄H₁₀ konnte auf allen Probanden eine Reaktion beobachtet werden. Der Prototyp Methan 7,9 µm zeigte in diesem Fall bis zu 1,05 Vol.-% CH₄ an. Der Standard HC Filter Sensor zeigte in diesem Fall bis zu 187,3 Vol.-% CH₄ an. Auch bei dem Propan Prototypen 6,8 µm konnte eine Querempfindlichkeit von bis zu 14,1 Vol.-% C₃H₈ gemessen werden. Somit erzielte der entwickelte If-Filter mit 7,9 µm für die Methanmessung die geringste Querempfindlichkeit.

Im folgendem werden die entstandenen Querempfindlichkeiten der entwickelten Butanprototypen dargestellt.



18. Abb. Querempfindlichkeit des Butansensors

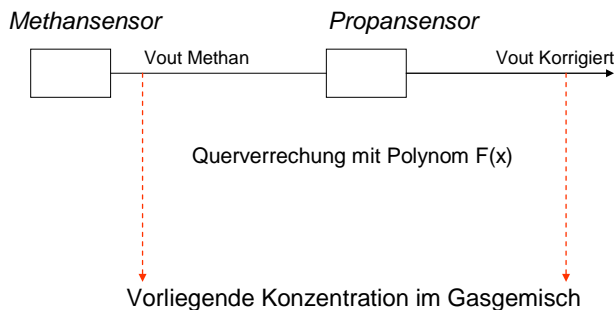
Gezeigt wird die entstehende Querempfindlichkeit des Butansensors beim begasen mit den genannten Prüfgasen. Diese Ergebnisse sind allerdings unter nicht idealen Bedingungen erzielt worden und sollten nur einen Hinweis auf die weitere Verwendung des Butansensorprototypens geben. Es ist allerdings zu erkennen, dass die äußerst geringen Mess-Detektorsignale, auf Grund des blockierenden Schutzfensters vorm Detektor neben starkem Rauschen auch zu weiteren Messfehlern führen. Eine Absorption von CO₂ wurde in dem Spektralbereich nicht erwartet. Genauere Ergebnisse sollte das Verfahren erbringen, in dem der einzusetzende If-Filter direkt in das Detektorgehäuse verbaut wird, um somit die Blockung durch das Schutzfenster zu vermeiden (siehe Beschreibung im Kapitel If-Filter). Weiterhin beginnt auch das eingesetzte Fenstermaterial der IR-Quelle in diesem Wellenlängenbereich die Transmission zu mindern. Ein Wechsel des Materials von CaF₂ zu BaF₂ könnte weitere Vorteile erbringen.

	Methansensoren		Propansensor	Butansensor
	Messbereich	100 Vol.-%	10 Vol.-%	100 Vol.-%
	If-Filter	3,37 µm	6,8 µm	10,4 µm
Prüfgase	rel. Fehler	rel. Fehler	rel. Fehler	rel. Fehler
Methan 100 Vol.-%	x	x	-8,50%	x
Methan 10 Vol.-%	x	x	x	0%
Propan 10 Vol.-%	181,60%	0%	x	3,36%
Butan 10 Vol.-%	187,30%	1,05%	141%	x
Kohlendioxid 10 Vol.-%	0%	0%	0%	6,60%

5. Tabelle Übersicht der ermittelten Querempfindlichkeiten

In der Übersichtstabelle werden die ermittelten relativen Fehler, auf den jeweiligen Messbereich bezogen, beschrieben. Es sind zum Teil erhebliche Messfehler zu erkennen, was zum Beispiel anhand des Propansensors bei Begasung mit 10 Vol.-% Butan in Stickstoff deutlich wird. Hier zeigt der Propansensor einen Wert von 14,1 Vol.-% Propan an, was einem relativen Messfehler von +141 % auf seinen spezifizierten Messbereich entspricht.

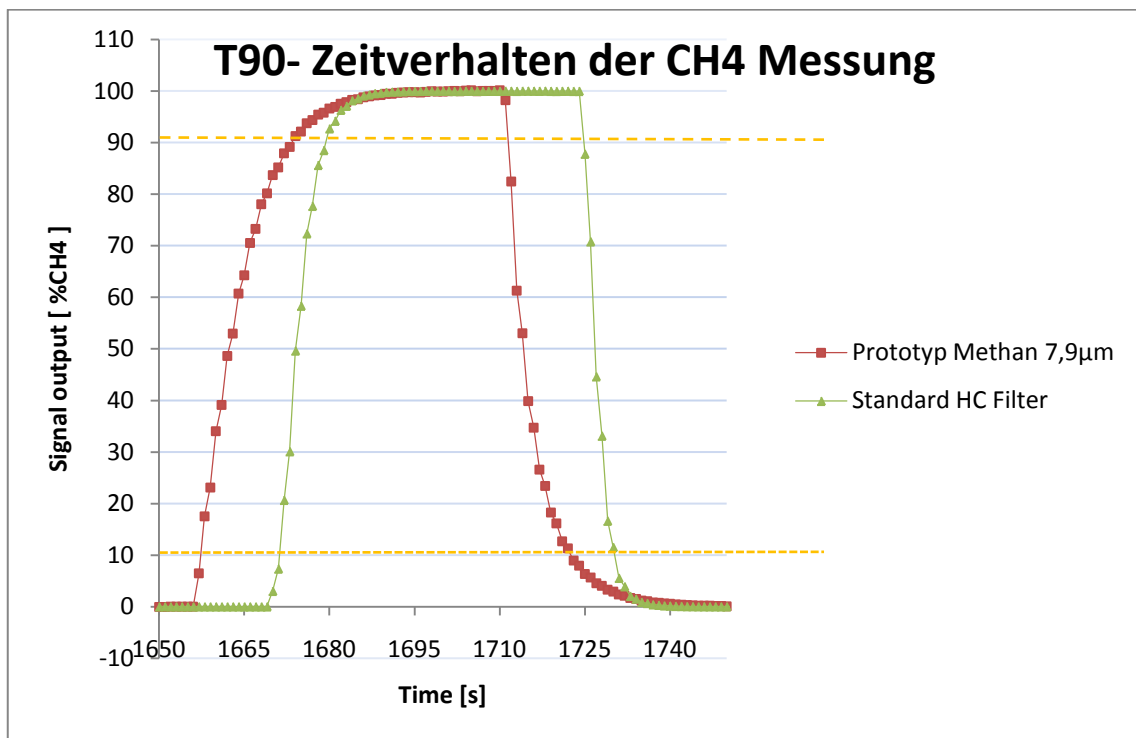
Auf der entwickelten Auswerteelektronik können beide Gassensoren montiert und ausgewertet werden. Es besteht daher die Möglichkeit, die Signale untereinander mittels ermittelten Polynoms softwaretechnisch quer zu verrechnen. Dieses Verfahren ist allerdings nur dann anwendbar, wenn einer der beiden Sensoren gänzlich über seinen gesamten Messbereich selektiv ist. Angedacht ist, das selektive Messsignal des Methansensors bei 7,9 µm zu benutzen, um den Propansensor mit dieser Information mathematisch querverrechnen zu können. Um die Einsatzmöglichkeit zu klären, müssen die im folgendem durchgeführten Messungen in Gasgemischen mit Propan- und gleichzeitigen Methananteilen in Stickstoff diskutiert werden.



19. Abb. Verrechnung der Querempfindlichkeit

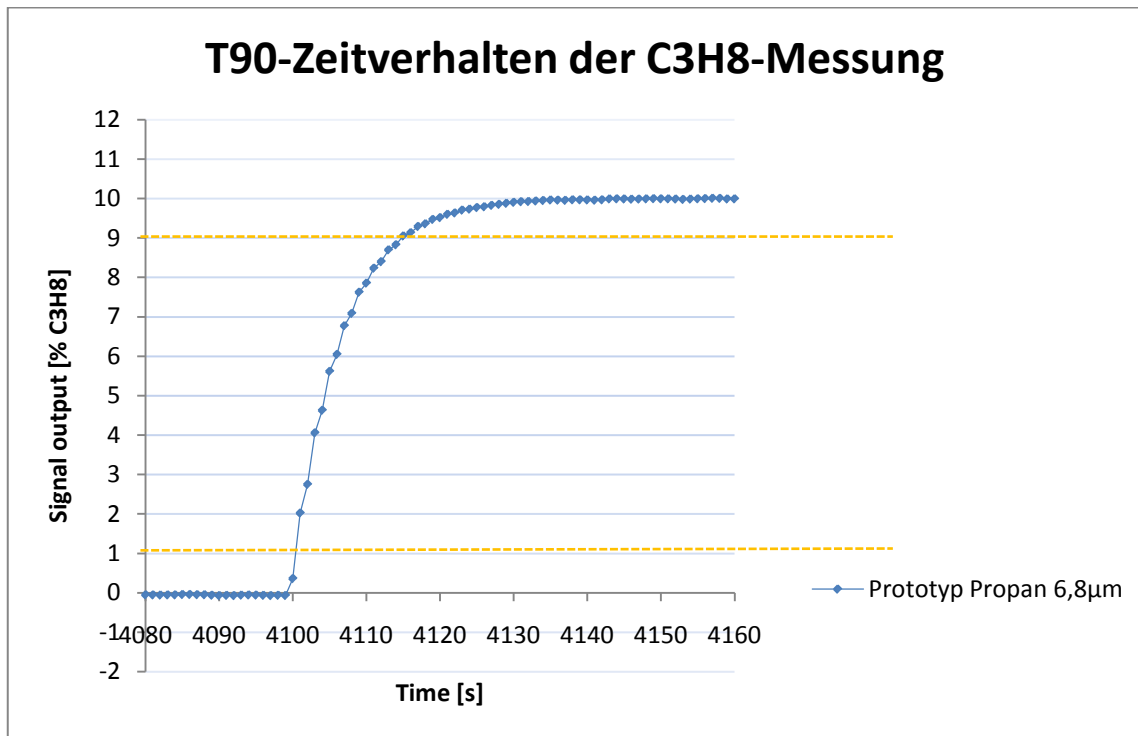
5.7. T90-Zeitverhalten

Das sensorspezifische T90-Zeitverhalten wird in den folgenden Abbildungen gezeigt. Die erreichten T90-Zeiten basieren auf einem möglichst idealen Verhältnis zwischen Rauschen des Signales und akzeptabler Reaktionszeit des Analysators. Die orangenen Linien markieren den gemessenen Zeitbereich (10% und 90% des Messbereiches).



20. Abb. T90-Zeitverhalten der CH4-Messungen

Zu erkennen ist, dass aufgrund der sensibleren Optik (gemeint sind die Sensoren im oberen Bereich des Spektrums, 6,8 µm und 7,9 µm) der neue Prototyp mit einem stärkeren digitalen Filter betrieben werden muss. Dieses spiegelt sich in dem Ansprechverhalten, dem T90-Zeitverhalten wieder. Bei der gewählten Filtereinstellung ergibt sich somit ein T90-Zeitverhalten von 15 Sekunden. Während der Standard HC Filter-Sensor mit einer T90-Zeit von nur 8 Sekunden einhergeht. Zukünftig kann die Filtereinstellung sicherlich reduziert werden, indem zum einem ein leicht erhöhtes Rauschen von der Applikation akzeptiert oder aber ein dynamischer optionaler Filter benutzt wird, welcher eine Reduktion des digitalen Standardfilters zulässt und somit die erwartete T90-Zeit deutlich reduzieren kann. Die erreichten T90-Zeiten sind für viele umweltrelevante Anwendungen anwendbar.

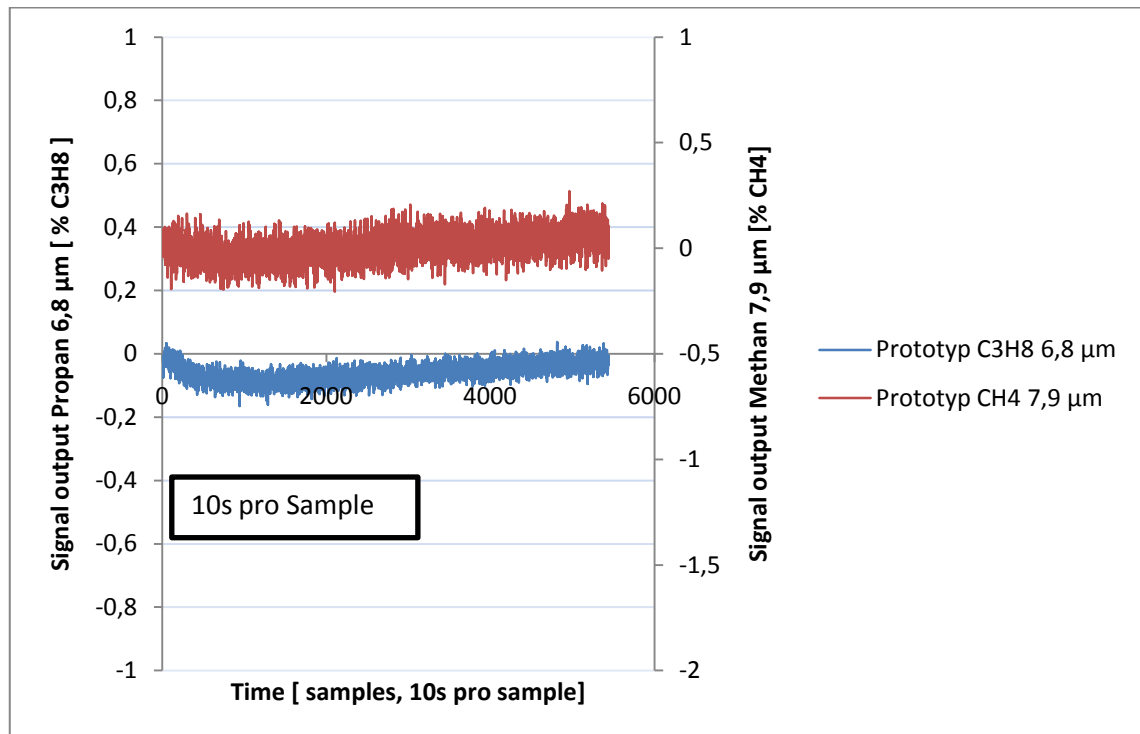


21. Abb. T90-Zeitverhalten der C3H8-Messung

Der Prototyp zur Propanmessung wurde ebenfalls mit einem stärkeren digitalen Filter betrieben als bei der Sensorversion mit dem Standard HC Filter. Hier wurde eine T90-Zeit von 13 Sekunden erreicht. Auch diese erreichte T90-Zeit ist mit den Ergebnissen und Anwendungsmöglichkeiten der CH4-Messung vergleichbar.

5.8. Drift

Die Drift wurde mit einem Testaufbau über 14 Stunden ermittelt. Zu Beginn wurde eine Nullpunktkalibration durchgeführt. Im folgendem wurde der Durchfluss mit Stickstoff über die gesamte Testdauer aufrechterhalten.



22. Abb. Driftverhalten der Prototypen

Es ist zu erkennen, dass in dem beobachteten Zeitraum von über 14 Stunden keine signifikant starke Drift aufgetreten ist. Der Propansensor zeigt einen kleinen Einbruch kurz nach Beginn der Messung und im folgenden einen leichten Anstieg von circa 0,1% C₃H₈, was als relativer Fehler betrachtet 1% beträgt. Der Methansensor zeigt auch eine kleine Tendenz zu einer positiven Drift, jedoch liegt hier der relative Fehler deutlich unter 0,3%. Weiterführend sollte die Drift jedoch auch auf längere Zeiträume angewendet werden. Jedoch wurde der Test unter der Annahme durchgeführt, dass eine tägliche, automatische Nullpunktjustierung zur generellen messtechnischen Kontrolle und Optimierung stattfindet. Der Test zeigt, dass eine tägliche Nullpunktjustierung ausreichend ist. Die integrierte RS-485-Schnittstelle bietet sich in Kombination mit einem möglichen Hostboard mit Ventilen und Pumpen für dieses Vorhaben an. Somit kann automatisch gefilterte Umgebungsluft zugeschaltet werden und via RS-485 automatisch ein Befehl zur Nullpunktkalibration gesendet werden.

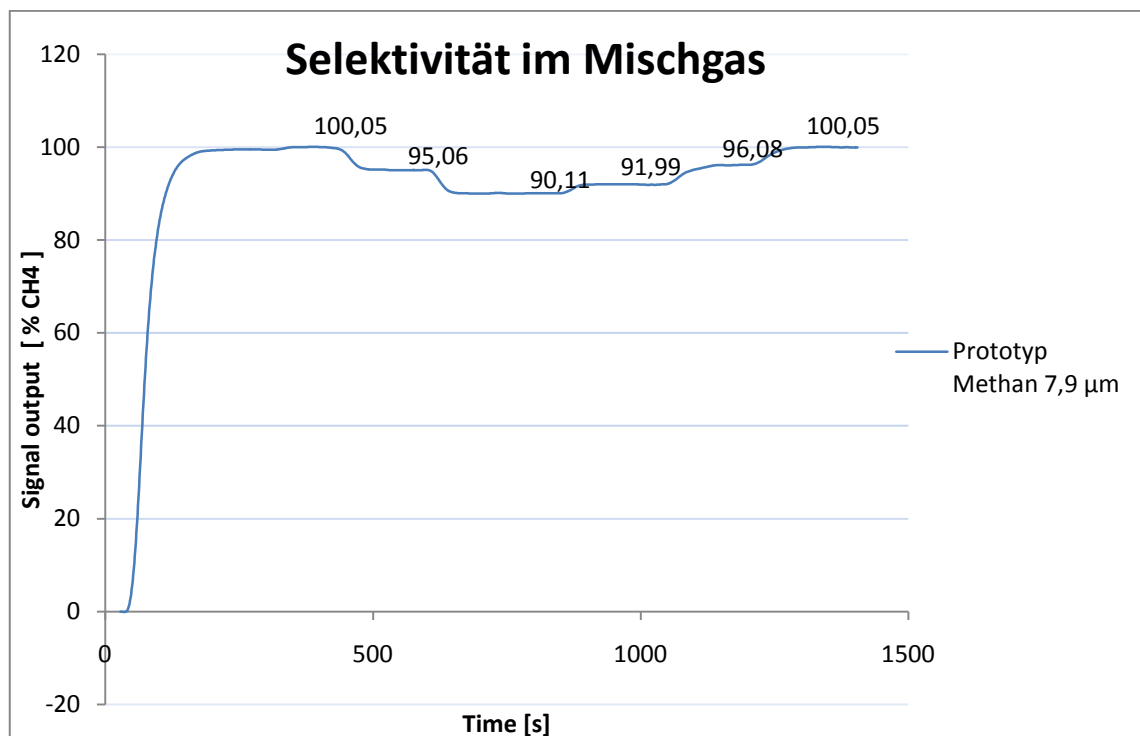
5.9. Messungen im Mischgas

Es wurden Messungen mit dem Methansensor- und dem Propansensorprototyp im Gasmisch durchgeföhrt. Das Gasmisch sollte den Einsatzfall beschreiben, in dem aufbereitetes Methan aus einer Biogasanlage mit Propan angereichert wird, um letztendlich mit dem angepassten Gesamtbrennwert ins öffentliche Gasversorgungsnetz eingespeist werden zu können. Die Sensoren sind wie in den vorherigen Tests auf ihren jeweiligen spezifizierten Messbereich in Stickstoff kalibriert.

- Methan 0 – 100 % CH₄ in Stickstoff
- Propan 0 – 10% C₃H₈ in Stickstoff

Der folgende Test zeigt das Verhalten des entwickelten Methansensors bei Begasung mit einem Gemisch aus Methan und Propan.

Begasung (Angaben in Vol.-%): 100% N₂, 100% CH₄, 95% CH₄ + 5% N₂
 90% CH₄ + 10% N₂, 90% CH₄ + 10% C₃H₈
 95% CH₄ + 5% C₃H₈, 100% CH₄



23. Abb. Selektivität der CH₄-Messung im Mischgas

Methan 7,9 μm		
Soll-Wert [% CH ₄]	Ist-Wert [% CH ₄]	Eingestelltes Verhältnis
100	100,05	100 Vol.-% CH ₄
95	95,06	95 Vol.-% CH ₄ Rest N ₂
90	90,11	90 Vol.-% CH ₄ Rest N ₂
90	91,99	90 Vol.-% CH ₄ Rest C ₃ H ₈
95	96,08	95 Vol.-% CH ₄ Rest C ₃ H ₈
100	100,05	100 Vol.-% CH ₄

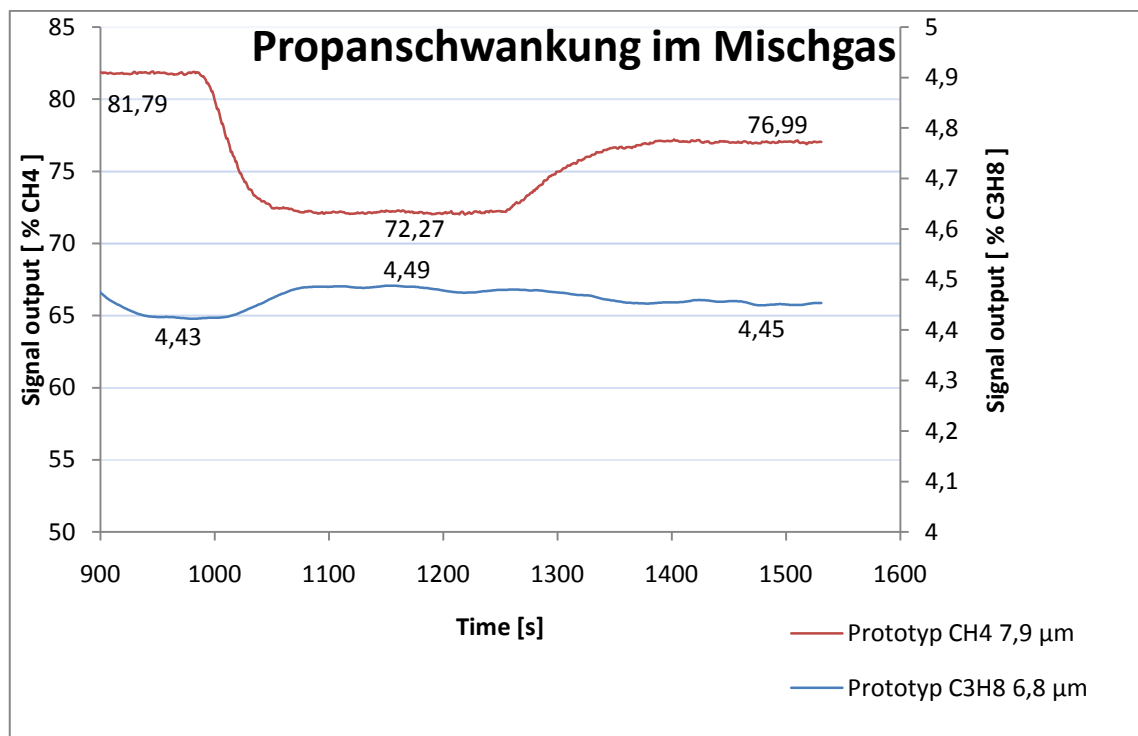
6. Tabelle Linearitätsfehler der Selektivität des Methansensors

Zu erkennen ist, dass der Sensor die Sollwerte mit Stickstoff und reinem CH₄ korrekt erreicht, aber beim Begasen mit einer Mischung aus Methan und Propan einem Messfehler aufweist. Dieser Messfehler liegt beim Test mit 90 Vol.-% CH₄ und 10 Vol.-% C₃H₈ in erster Näherung bei 1,9 Vol.-% CH₄ (gleich dem relativen Fehler bezogen auf den Messbereich). Als Ursache könnte eine Gas-Gas-Wechselwirkung bzw. eine Stoßbandenverbreiterung im Absorptionsspektrum gelten. Diese Messfehler der gleichen Größenordnung konnten bei der Wiederholung dieses Tests in einem Gasgemisch, welches gleichzeitig alle drei Komponenten beinhaltet, reproduziert werden. Somit ist eine mathematische Berechnung und Kompensation des Propansensorsignals auf Basis eines selektiven stabilen Methansensorsignals nicht möglich bzw. birgt ein zusätzliches, nicht unerhebliches Fehlerrisiko.

Die im folgendem gezeigten Messungen wurden zum Teil mit zwei Gasteilern durchgeführt, mit einer Auflösung von 100 Schritten, welche in Reihe hintereinander verschaltet wurden. Dieses Verfahren ist mit einer größeren Fehlerwahrscheinlichkeit verbunden, da sich die spezifizierten Genauigkeitstoleranzen von +/- 1% pro Gasteiler aufaddieren und weiterhin der Mischgasausgang des ersten Gasteilers einen nicht ausreichend konstanten Durchfluss für den optimalen Betrieb des zweiten Gasteilers bereitstellt. Es liegen also keine optimalen Messbedingungen vor, dementsprechend sollten die Messungen mit einem GC als Kontrollgerät wiederholt werden, auch sollten die Ansätze zur Kalibration der Sensoren in applikationsbedingter Umgebung unter diesen Bedingungen optimiert werden. Es wurden Prüfgase mit einer Reinheit von 4.5 bei den Messungen verwendet (4.5 = 99,9995% Genauigkeit).

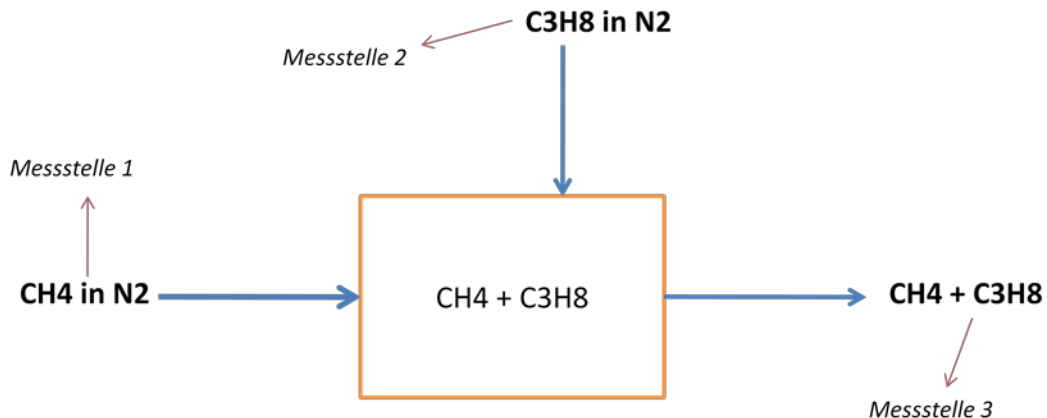
Begasung (Angaben in Vol.-%): Konstante 5 % C₃H₈ in 80 % CH₄ Rest N₂
 Konstante 5 % C₃H₈ in 70 % CH₄ Rest N₂
 Konstante 5 % C₃H₈ in 75 % CH₄ Rest N₂

Der im oberen Absatz bekannt gewordene Messfehler ist in dieser Messung ebenfalls als Abweichung vom Soll-Wert erkennbar.



24. Abb. Schwankung des Propanwertes bei variablen CH₄-Gehalt

In der oberen Abbildung wird eine Messung gezeigt, in der die Fehlertoleranz des Propanensors bei schwankenden Methangehalten ermittelt werden soll. Zu erkennen ist, dass bei Änderungen um 10 Vol.-% CH₄ im eingebrachten Gasgemisch der ermittelte Propanmesswert eine Änderung um 0,06 Vol.-% C₃H₈ erfährt. Somit liegt der relative Fehler der Propanmessung in Bezug zu einer Methangasschwankungsbreite von +/- 5 Vol.-% um den Ausgangspunkt herum, in erster Näherung bei 0,6 % relativen Fehler.



25. Abb. Schema der Applikation

Die gezeigten Messungen stellen die Situation in der Messstelle 3 dar. Die vorliegenden Werte von Messstelle 1 und Messstelle 2 können mit dem Messgerät mit hoher Genauigkeit erfasst werden, die beschriebenen Messfehler treten an der Messstelle 3 auf, welche zur Regelung und Abschlusskontrolle des erzeugten Gasgemisches dienen soll. Als weiterführender Schritt müsste die Qualität der ermittelten Fehler mittels Kontrollmessung mit einem GC besser bestimmt werden, um eine Aussage zu einer weiteren Verrechnungsmöglichkeit treffen zu können. Die Kernfrage wäre zu klären, ob die entstehenden Messfehler ein lineares Verhalten aufweisen, erste Messungen ließen diesen Schluss zu, jedoch muss dieses bei der Kontrollmessung ebenfalls überprüft werden.

Eine angedachte Kalibration der Sensoren unter realen Applikationsbedingungen, also nicht das spezifizierte Messgas in Stickstoff, sondern direkt das spezifizierte Messgas in einer applikationsnahen Umgebung, erwies sich in einem ersten Test als vielversprechender zukünftiger Optimierungsansatz. Mit diesem Verfahren könnte es möglich werden, den entstehenden Messfehler, des eigentlich selektiven Methansensors, im Gasgemisch stark zu mindern oder diesen sogar gänzlich zu verhindern. Unter dieser Annahme wäre eine mathematische Querverrechnung wieder gut möglich. Jedoch muss für diesen Fall auch eine hochgenaue qualitative Information über die genau vorhandene Menge der jeweiligen Gase vorliegen. Eine eingestellte Mischkonzentration in Zusammenspiel mit zwei Gasteilern (jeweils +/- 1% Fehler) kann für diese Anwendung keinen ausreichend definierten Zustand erbringen. Auch an dieser Stelle muss zukünftig eine Kontrolle mit einem GC durchgeführt werden, um die für die Kennlinie genaue, reale Konzentration erhalten zu können. Es zeigte sich auch, dass in dem Fall einer Kalibration im Mischgas eine Verlängerung der optischen Wegstrecke sinnvoll wäre.

6. Feldtestergebnisse

Es wurden Felduntersuchungen an zwei verschiedenen Kläranlagen mit dem entwickelten Analysesystem durchgeführt. Die Messstelle befand sich bei beiden Felduntersuchungen am Faulturm der Kläranlage zur Messung des Faulgases. Die im Faulturm ablaufenden Prozesse sind vergleichbar mit den Prozessen einer Biogasanlage. Gemessen wurde die aktuelle CH₄ und CO₂ Konzentration des Faulgases.

Bei ungestörter Faulung liegt der CH₄-Gehalt bei 65 +/- 5 Vol.-%, während der CO₂-Gehalt zwischen 30 und 40 Vol.-% liegt.

6.1 Feldtest #1: Faulturm der Kläranlage der Stadtwerke Bonn

Betriebsdaten: Jahresabwassermenge = 17.343.307 m³ (inkl. Regenwasser)

Schlammbehandlung / Faulung EW = 497.000 EW

Klärschlammverbrennung EW = 533.250 EW

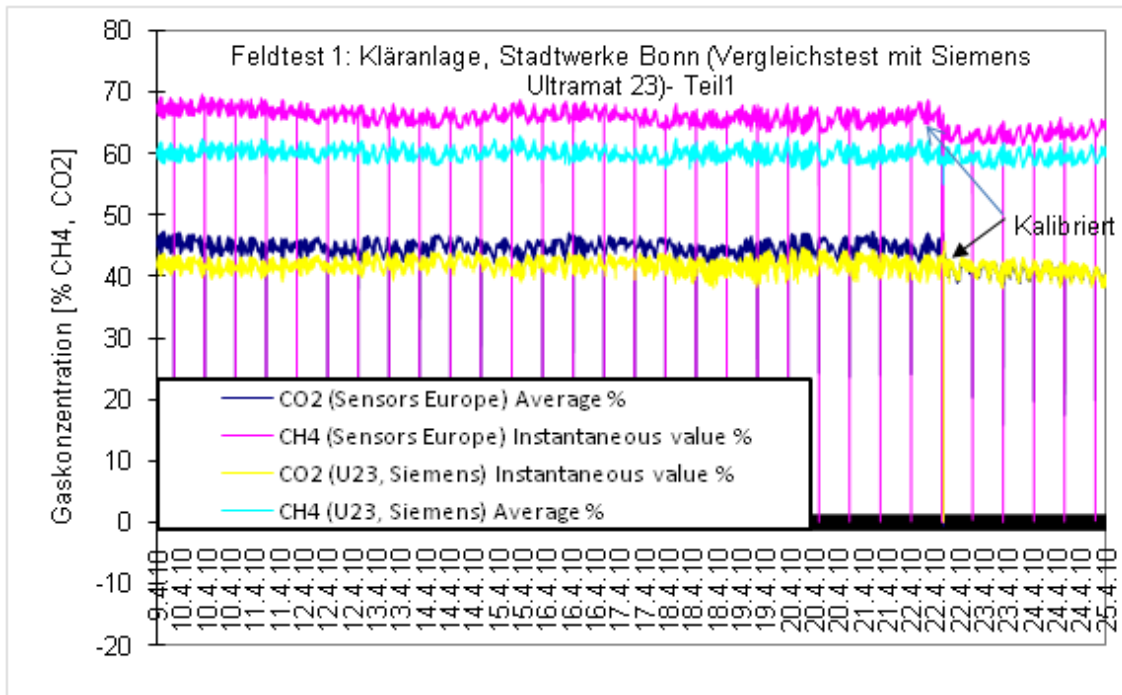
Feldtestdauer: 1 Monat (9.04.2010- 10.05.2010)

EW = Einwohnerwert

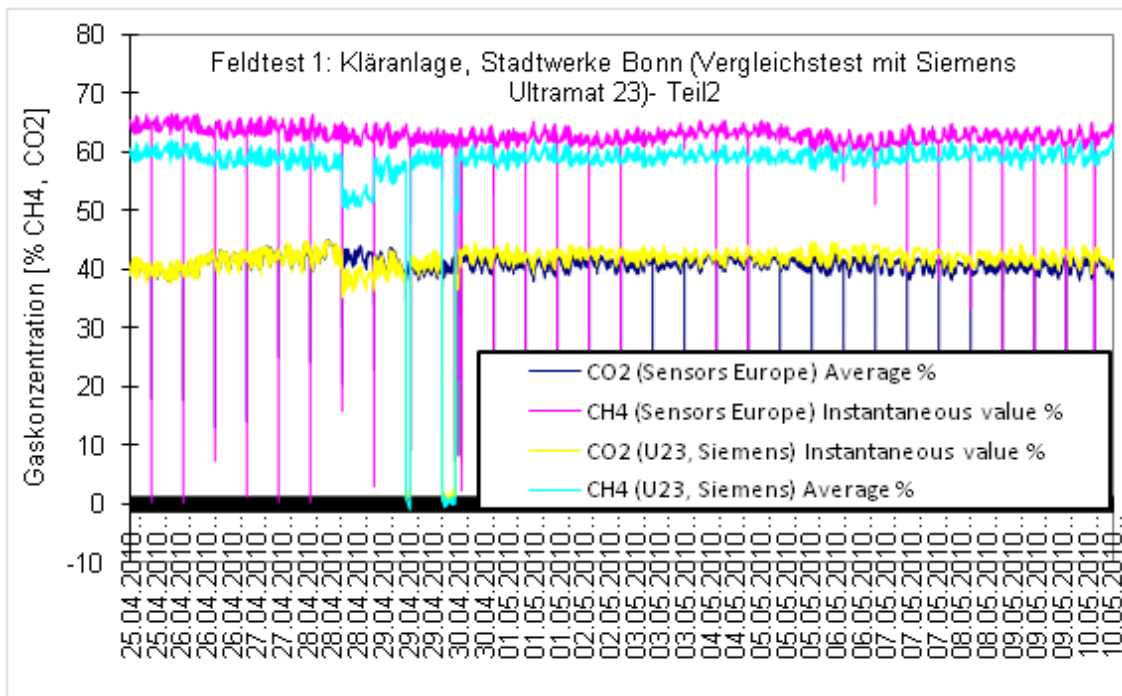
92% des anfallenden Faulgases werden einer Nutzung in der betrachteten Anlage zugeführt. 86% des Faulgases gehen in die Verbrennung (m. Klärschlammverbrennung zur Wärmeabgewinnung) und weitere 6% werden in einem BHKW zur Verstromung zugeführt. Alleine die 6% des Faulgases zur Verstromung führten im Jahr 2009 zu einer erzeugten Energiemenge von 528.585 kWh.

Bei diesem Feldtest bestand die Möglichkeit, einen Vergleichstest zu einem Analysator von Siemens, dem Ultramat U23, durchführen zu können. Der etablierte und sehr genaue Analysator stellt eine gute Referenz für das entwickelte Analysesystem dar.

Ergebnisse Feldtest #1:



26. Abb. Feldtest #1 Teil 1



27. Abb. Feldtest #1 Teil 2

Das entwickelte Analysensystem wurde in Reihe hinter dem Analysator Ultramat 23 verbaut. Dies führte dazu, dass die automatische Nullpunktkalibration des Ultramatens 23, auch zu einem Effekt auf den entwickelten Analysensystemen führte.

Das automatisch vom Ultramat 23 aufgegebene Nullgas strömt somit auch kurzzeitig durch das Analysesystem, was zu den erkennbaren Schwankungen (negative Spitzen) der Messwerte führt. Der erkennbare Offset zwischen den Messwerten der CH₄ Messung vom Ultramat 23 bzw. des entwickelten Analysesystems, ist auf eine nicht ordnungsgemäße bzw. keine erneute Kalibration an der Feldtestanlage zurückzuführen. Die in der Abbildung Nr. 26 (Feldtest #1 Teil1) erkennbare Kalibration wurde ungenau ausgeführt und konnte den Offset somit nicht gänzlich verhindern. Eine ordnungsgemäße Kalibration hätte den Offset eliminiert.

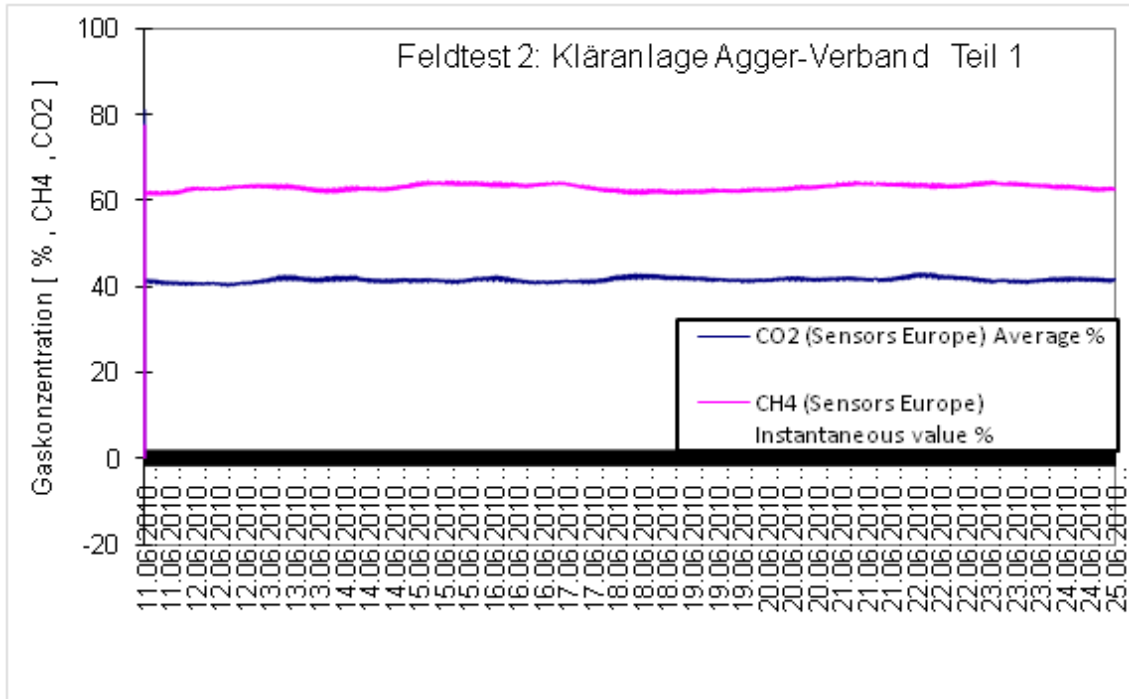
Es ist jedoch deutlich eine Korrelation der Messwerte beider Verfahren zu erkennen. Alle Schwankungen des Faulgases werden sowohl vom Ultramat 23 als auch vom entwickelten Analysesystem zeitnah und genau erfasst. In der Abbildung Nr.27 (Feldtest #1 Teil2) ist ein Einbruch der Messwerte des Ultramat 23 zu erkennen, welcher vom entwickelten Analysesystem richtigerweise nicht erfasst wurde. Aufgrund dieses Einbruches wurde der Ultramat 23 in den folgenden Tagen mehrfach abgeschaltet (erkennbar am gänzlichen Einbruch der Ultramat 23 Messwerte).

Aufgrund der erzielten Ergebnisse und der gewonnenen Erkenntnisse stellt sich das entwickelte Analysesystem als äußerst konkurrenzfähig zu dem teureren Analysator von Siemens dar (siehe ökonomische Betrachtung bzw. Diskussion und Fazit).

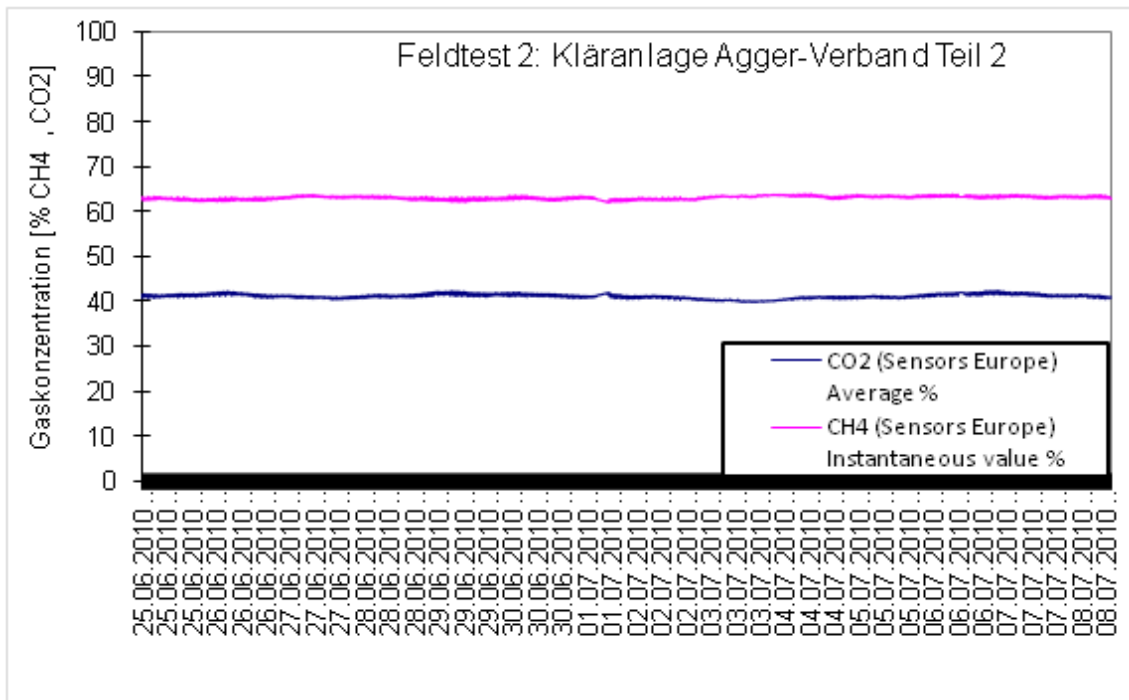
6.2 Feldtest #2: Faulturm der Kläranlage Krummenohl des Agger-Verbandes

Feldtestdauer: 1 Monat (11.06.2010- 7.07.2010)

Bei diesem Feldtest wurde ausschließlich das entwickelte Analysesystem getestet, um mögliche Messfehler, Driften und Ausfälle detektieren zu können. Auch bei diesem Feldtest wurde das im Faulturm anfallende Faulgas überwacht. Zu erkennen ist, dass die negativen Spitzen aufgrund der nun fehlenden automatischen Nullpunktkalibration des Ultramat 23 (Feldtest #1) nicht mehr auftreten.



28. Abb. Feldtest #2 Teil 1



29. Abb. Feldtest #2 Teil 2

Die erzielten Ergebnisse decken sich mit den erwarteten und berechneten CH₄ und CO₂ Konzentrationen aus dem Faulgas. Die erkennbaren Schwankungen der Messwerte (innerhalb mehrerer Stunden) sind auf die prozessbedingte Gasbeschaffenheit

zurückzuführen und stellen somit keinen Fehler des Analysesystems dar. Auch bei diesem Feldtest konnten keine negativen Auffälligkeiten beobachtet werden.

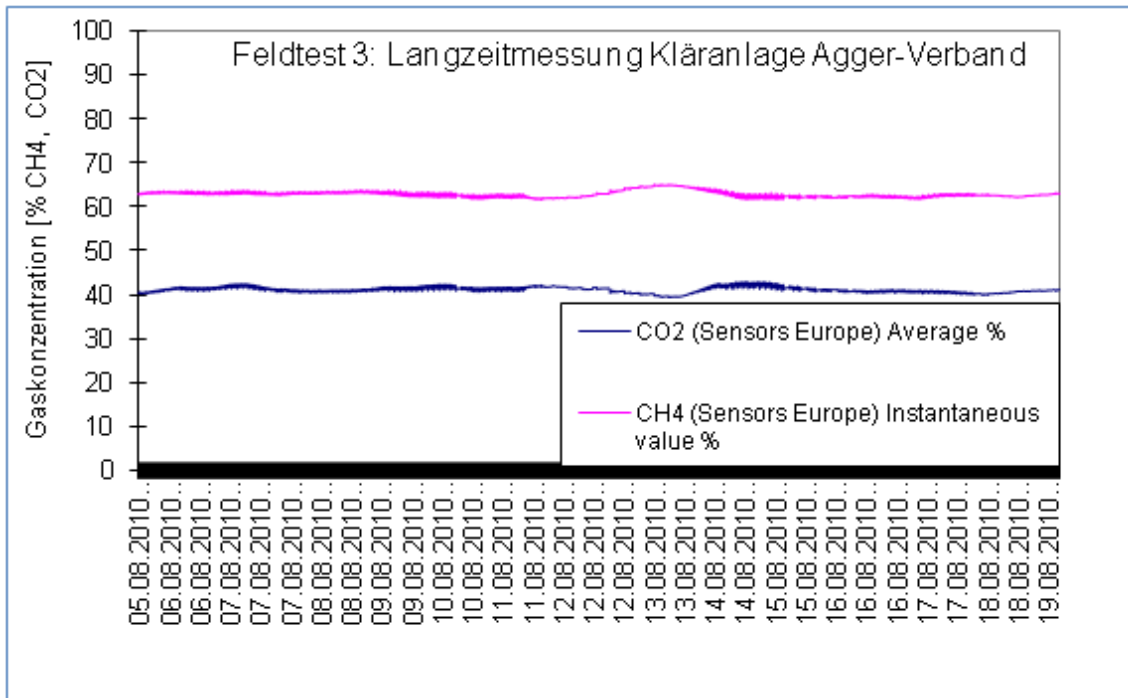
6.3 Feldtest #3: Faulturm Kläranlage Agger-Verband

Feldtestdauer: ca. 4 Monate (5.08.2010- 23.11.2010)

Langzeituntersuchung im Feldeinsatz mit realen Gasen.

Der dritte Feldtesteinsatz mit dem entwickelten Analysesystem, wurde ebenfalls in einem Faulturm durchgeführt (gleiche Messstelle wie in Feldtest #2). An dieser Anlage bestand die Möglichkeit, die Felduntersuchungen in einem Langzeitfeldtest umzuwandeln, um die erzielten Ergebnisse aus den kurzzeitigen Felduntersuchungen reproduzieren und erweitern zu können. Nach einem Monat Ruhepause wurden die Messungen mit einer erneuten Kalibration vor Ort wieder aufgenommen und überwacht.

Aufgrund der gesammelten Datenmenge wird nur ein Auszug der gewonnen Messdaten stellvertretend gezeigt.



30. Abb. Feldtest #3 Ausschnitt der Langzeitmessung

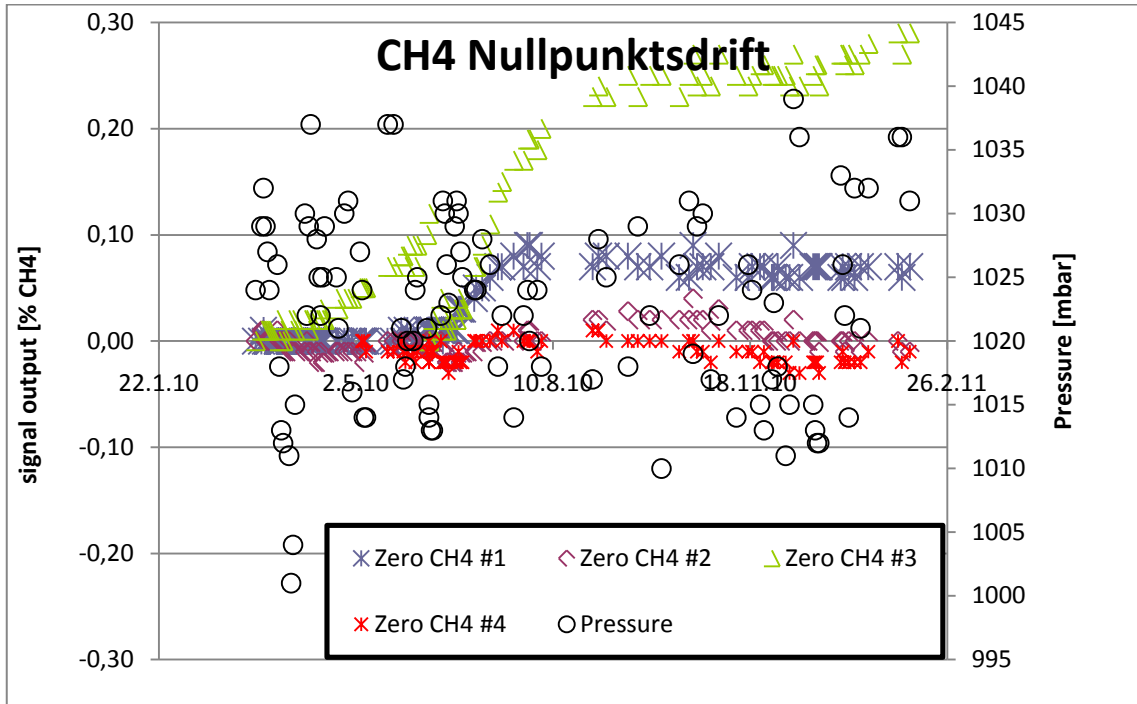
Die beim Langzeitfeldtest erzielten Ergebnisse lagen sehr gut innerhalb des erwarteten, bzw. des berechneten Konzentrationsbereiches.

Die gezeigte Abbildung Nr. 30 (Feldtest #3 Ausschnitt der Langzeitmessung) wurde speziell ausgewählt, da hier eine leichte Abweichung zu erkennen ist. Und zwar ist ein Anstieg der CH₄ Konzentration bei gleichzeitigem Abfall der CO₂ Konzentration zu erkennen. Nach Rückfrage wurde in diesem Zeitraum eine Veränderung im Prozess durchgeführt, welche zu dem beobachteten Verhalten führte, so dass ein Fehler an dem Analysesystem ausgeschlossen werden konnte. Im weiteren Verlauf dieses Langzeitfeldtests konnten keine weiteren Abweichungen festgestellt werden. Dieser Test wurde erfolgreich am 23.11.2010 beendet.

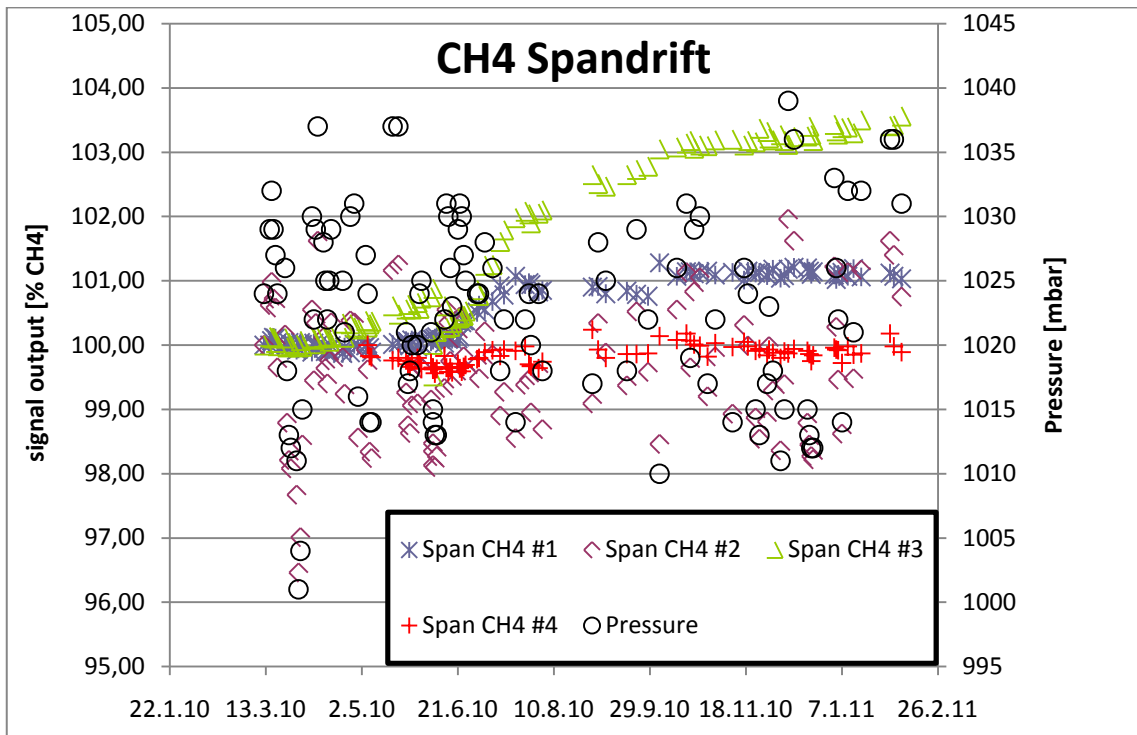
6.4 Langzeituntersuchungen

Es wurde ein Langzeitprüfstand aufgebaut, in dem seit März 2010 mehrere Prototypen des entwickelten Analysesystems in unterschiedlichen Konfigurationen überwacht werden. Ziel dieser Untersuchung ist es, die Langzeitstabilität der eingesetzten Bauteile (Strahler, Detektor und Auswertelektronik) unter Laborbedingungen zu verifizieren. Getestet wurden im Hinblick auf die erweiterte Anwendung des Analysesystems in der Rohbiogasanwendung zusätzlich zu den CH₄ Sensoren auch Sensoren zur Messung von CO₂. Um die Einflüsse des Luftdruckes auf nicht druckkompensierte Sensoren beobachten zu können, wurden einige der Probanden ohne Druckkompensation betrieben. Der Luftdruck und die Umgebungstemperatur wurden in den Messwerten vermerkt und sind somit nachvollziehbar. Mehrmals pro Woche wurden die Probanden mit definierten Gasmengen und Durchflüssen begast. Die Ergebnisse wurden als Augenblickswert in einer Tabelle abgetragen und dienen als Grundlage für die folgenden Abbildungen des Langzeitteststands. Die Rohwerte der Detektoren wurden bei Beginn der Langzeituntersuchung vermerkt und können so, zusätzlich zu den realen Messwerten des Analysesystems, eine Aussage über den Zustand der Strahlungsquelle geben (Prüfstand Strahlungsquelle). Die Messbereiche der untersuchten Analysesysteme für CH₄ und CO₂ sind jeweils mit 100 Vol.-% ausgewählt worden.

Ergebnisse Langzeittest CH4:



31. Abb. Langzeitlabortest CH4 Nullpunktsdrift



32. Abb. Langzeitlabortest CH4 Spandrift

Legende:	CH4 #1 Druckkompensiert	CH4 #2 nicht Druckkompensiert
	CH4 #3 Druckkompensiert	CH4 #4 Druckkompensiert

Zusammenfassung CH4 Messung:

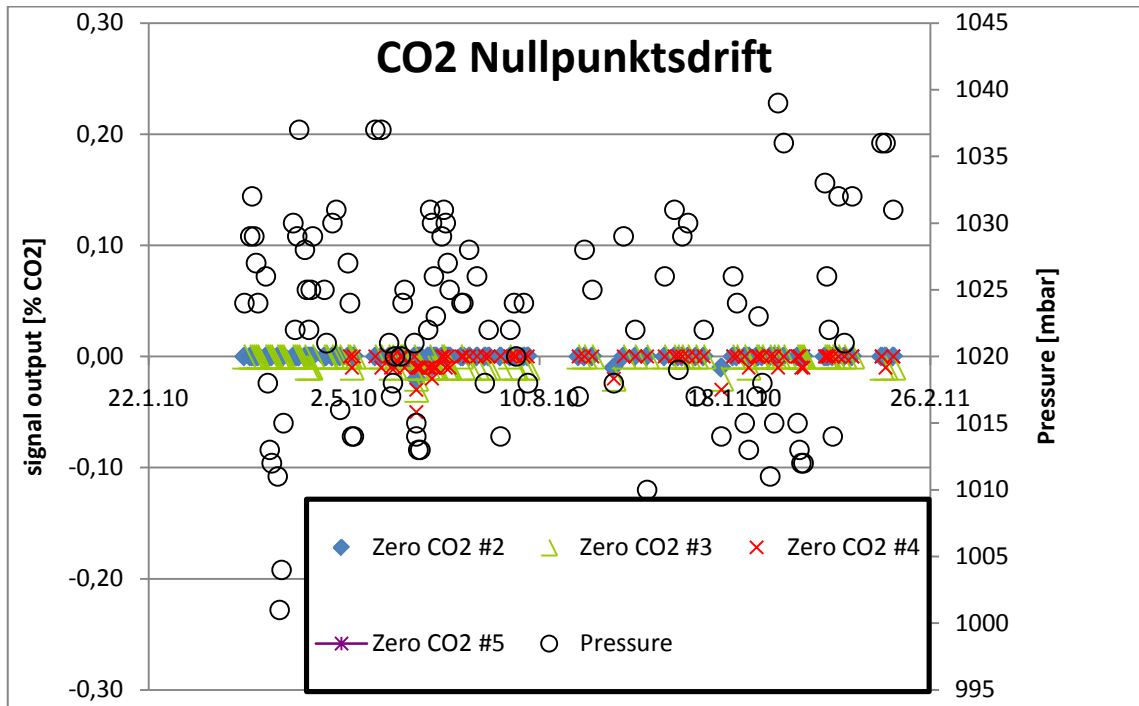
Schwankungsbreite Messung ohne Druckkompensation: +/- 4 % FS

Schwankungsbreite Messung mit Druckkompensation: +/- 0,5- 1% FS (Drift nicht berücksichtigt)

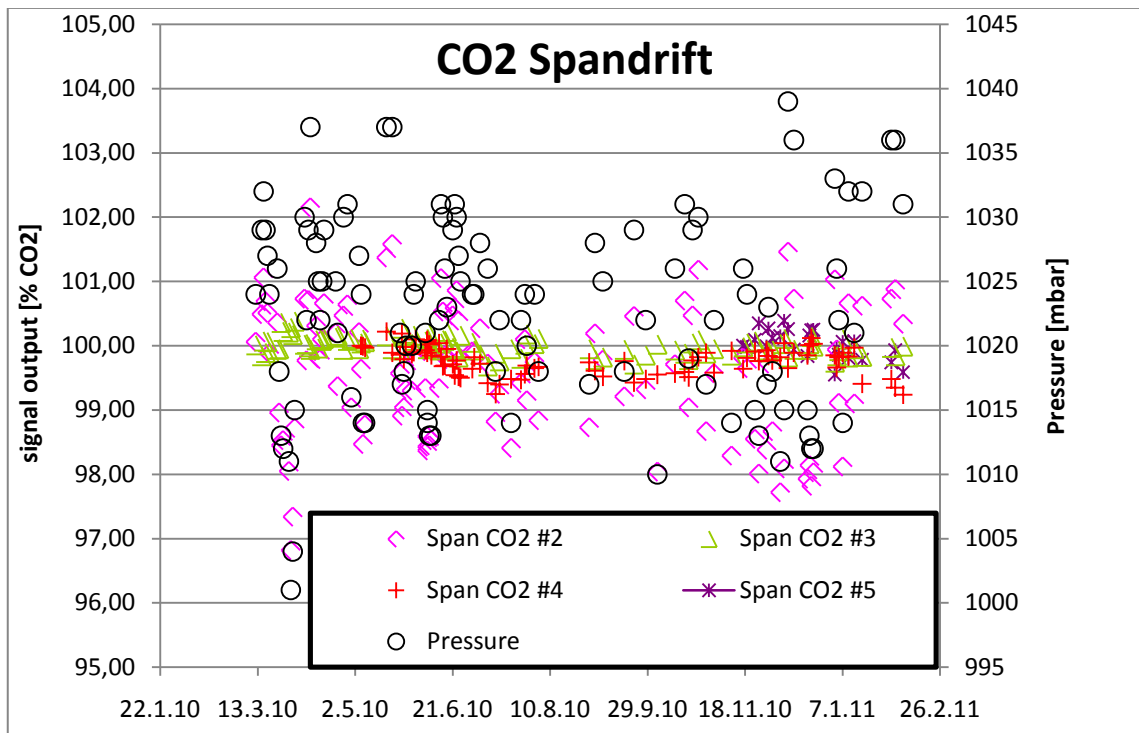
Die Analysensysteme sind in Reihe hintereinander verschaltet worden. Erkennbar ist eine Drift im Nullpunkt, bei zwei von vier CH4 Analysensystemen. Diese Drift spiegelt sich auch im Spanpunkt der Analysensysteme wieder. Auffällig ist, dass diese Drift nur bei Analysensystemen mit Druckkompensation aufgetreten ist. Diese Erkenntnis führt dazu, dass die eingesetzte Druckkompensation nochmal detailliert in einem separaten Test untersucht werden muss. Zu erkennen ist auch, dass eine erneute einmalige Nullpunktkalibration (CH4 #3, 14.06.2010) keine Besserung darstellte. Nach Abschluss des Langzeittestes wird das Analysensystem (CH4 #3) in einem separaten Langzeittest weiter untersucht werden, indem eine automatische Nullpunktkalibration mit zwei täglichen Kalibrationen getestet werden soll. Jedoch ist auch eine relative Sättigung der Drift zu erkennen, was für ein nachträgliches Einbrennen der Strahlungsquelle sprechen könnte. Auch dies muss als Ursache in Betracht gezogen werden und wird in einem separaten Test untersucht.

Das nicht druckkompensierte Analysensystem korreliert deutlich mit dem Luftdruck. Erkennbar ist auch, dass die Analysensysteme mit feststellbarer Drift immer noch unterhalb der Schwankungsbreite der nicht-druckkompensierten Analysensysteme arbeiten.

Ergebnisse Langzeittest CO₂:



33. Abb. Langzeitlabortest CO₂ Nullpunktdrift



34. Abb. Langzeitlabortest CO₂ Spandrift

Im Gegensatz zu den Analysesystemen der CH₄ Messung, sind bei der CO₂ Messung keine Driften zu erkennen. Die Ergebnisse liegen sehr gut in dem erwarteten Bereich.

Auch hier ist die Auswirkung des Luftdruckes auf die nicht druckkompensierten Analysensysteme deutlich zu erkennen. Die Erkenntnis, dass die CO₂ Messungen, ebenfalls mit Druckkompensation, im Vergleich zu den CH₄ Messungen mit Druckkompensation nicht im Nullpunkt driften, könnte ein Hinweis auf eine mögliche Optimierung der geometrischen Sensorkopfabmessungen der CH₄ Messung sein. Eine Verschmutzung der Analysensysteme kann ausgeschlossen werden, da der Gasweg mit einem Feinfilter vor Verschmutzung (>1µm) gesichert ist.

Legende:	CO ₂ #2: nicht Druckkompensiert	CO ₂ #3: Druckkompensiert
	CO ₂ #4: Druckkompensiert	CO ₂ #5: Druckkompensiert
<u>Zusammenfassung CO₂ Messung:</u>		
Schwankungsbreite Messung ohne Druckkompensation: +/- 4% FS		
Schwankungsbreite Messung mit Druckkompensation: +/- 0,5% FS		



35. Abb. Langzeitprüfstand im Labor, Sensors Europe GmbH

Gezeigt wird der Aufbau des Langzeittests im Labor der Sensors Europe GmbH. Auf einem Regal (Höhe = 1,8 m) befinden sich die Prüfmuster. Die Prüfmuster wurden in handliche Gehäuse zum Schutz vor Staub und Umwelteinflüssen montiert und seit Beginn der Untersuchung nicht mehr verändert.

7. Ökonomische Betrachtung

Aus ökonomischer Sicht stellt sich das entwickelte Analysesystem im Vergleich zu etablierten verfügbaren Analysatoren als konkurrenzfähig dar. Jedoch muss an dieser Stelle sehr genau unterschieden werden, ob das betrachtete Analysesystem eichamtlich zugelassen ist, bzw. zugelassen sein muss. Ebenfalls muss der Einsatzort, bzw. die Messaufgabe genau definiert sein. Daher können zwei verschiedene Anwendungsfälle / Einsatzmöglichkeiten betrachtet werden. Zum einen die Einspeisung des Biomethans in das Gasversorgungsnetz mit eichamtlich zugelassener Brennwertbestimmung und zum anderen die Mischung des Biomethans mit höheren Kohlenwasserstoffen zur Anpassung des Brennwertes an den im Gasversorgungsnetz vorliegenden Brennwert.

Fall 1: Eichamtliche Bestimmung des Brennwertes vom eingespeisten Biomethan

Aufgrund der damaligen, ungewissen Gesetzeslage wurde das angedachte Ziel, die Einspeisung von Biomethan deutlich zu erhöhen, nicht umgesetzt. Daher existieren zurzeit in Deutschland nur circa 40 Biogasanlagen mit Einspeisung des Biomethans in das öffentliche Gasversorgungsnetz. Weitere 40 bis 50 Anlagen befinden sich in der Planung und sollen in den kommenden Jahren realisiert werden. Bei einer Gesamtmenge von mindestens 3700 landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Deutschland (Stand 2009) ist die Menge an einspeisenden Anlagen äußerst gering. Um die Abhängigkeit von Gasimporten zu reduzieren und um die erklärten Klimaschutzziele der Bundesregierung zu erreichen, ist geplant, dass der Anteil an Bioerdgas (eingespeistes Biomethan) bis zum Jahre 2030 bis zu 10% des heutigen Erdgasverbrauches absichern soll.

Stand Heute werden die Messungen zur Einspeisung mit eichamtlicher Zulassung laut PTB-Normung mit sogenannten Prozeßgaschromatographen (PGCs) mit diskontinuierlicher Messung durchgeführt. Der Vorteil einer kontinuierlichen Messung mit dem Analysesystem im Vergleich zu einer diskontinuierlichen Messung mit einem PGC besitzt jedoch nur eine Relevanz unter regelungstechnischen Gesichtspunkten.

Festzustellen ist, dass das Analysesystem im Vergleich zu den PGCs deutlich preiswerter ist (siehe Kostenübersicht auf der folgenden Seite) und der Markt für die Einspeisung ins Gasversorgungsnetz bereits vorhanden ist, jedoch ist das Analysesystem von der erreichten Messgenauigkeit her nur bedingt anwendbar. Aufgrund der erzielten Ergebnisse mit dem entwickelten Analysesystem stellt sich eine eichamtliche Zulassung laut PTB-Normung zur Einspeisung von Biomethan ins Erdgasversorgungsnetz zurzeit noch als fraglich dar (siehe Diskussion und Fazit). Die Verdrängung von PGCs durch das entwickelte Analysesystem ist daher wenig wahrscheinlich, da die Eichfähigkeit nicht gegeben ist.

Fall 2: Aufwertung des Biomethans durch Zumischung höherer Kohlenwasserstoffe

Somit muss die ökonomische Betrachtung auf vergleichbare Analysatoren und Einsatzorte angewendet werden, bei denen keine eichamtliche Messung benötigt wird. Beispiele hierfür sind alle Gasentnahmestellen vor der eichamtlichen Messung an einer Biogasanlage, sowie Messstellen in Grubengasanwendungen, Deponiegasanwendungen oder weiteren umweltrelevanten Anwendungen. Die angedachte Mischung des Biomethans mit höheren Kohlenwasserstoffen zur Anpassung des Brennwertes stellt einen zweiten möglichen Anwendungsfall neben der eichamtlichen Messung dar. Auch für diese Anwendung ist das Analysesystem deutlich preiswerter als vergleichbare Analysatoren. Die erreichte Messqualität eignet sich sehr gut für die Anforderungen an dieser Anwendung. Der Markt für diesen Einsatzfall noch nicht gänzlich entwickelt, so dass die weitere Fortführung des Projektes hier einen Schwerpunkt finden wird.

Übersicht der Kosten, Anwendungsfälle und Zulassungen:

Die optimierte Querempfindlichkeit zu Propan stellt einen interessanten Vorteil dar, aber gewichtiger ist die erreichte Messqualität im Vergleich zu bereits verfügbaren Analysatoren und deren Kosten und Spezifikationen.

Übersicht der unterschiedlichen Verfahren und Kosten:

Verfahren	Produkt / Hersteller	Kosten	Eichamtlich Zugelassen
GC	CWD2005 CT, Union Instruments GmbH	60.000-110.000€(je nach Ausbaustufe)	Ja
GC	Enca 3000, Elster Instromet GmbH	>40.000€	Ja
NDIR	Ultramat 23, Siemens	>9500-15.000€	Nein
NDIR	Sensors Europe GmbH	>3000 €	Nein
NDIR + WLD	Q1 Lab, Elster Instromet GmbH	>20.000€	Nein für Biogas, ja für Erdgas

1. Tabelle Übersicht der Messverfahren

Ein eichamtlich zugelassenes Analysesystem (Fall 1) muss, je nach Umgebungsbedingungen und Ausbaustufe der eichamtlichen Messung mit Kosten zwischen 60 – 110 k € veranschlagt werden (GC, Union Instruments GmbH). Mindestens jedoch mit Kosten von 41 k € (Elster Instromet GmbH). Andere Anwendungsfälle, in denen keine eichamtliche Messung benötigt wird, es aber dennoch auf eine sehr hohe Messgenauigkeit und Qualität ankommt (Fall 2), werden mit verfügbaren Analysatoren im Bereich um die 10-15 k € betrieben. Die erreichten Ergebnisse zeigten, dass die erzielte Messqualität des Analysensystems sehr gut mit den vergleichbaren, teureren Analysatoren einhergeht und somit ein Einsatz des Analysensystems für den Anwendungsfall 2 als ökonomisch sinnvoll erachtet wird.

Diskussion & Fazit

Durch eine Vielzahl an durchgeführten Untersuchungen, welche zum Großteil dazu dienten die gewählten optischen Komponenten im Hinblick auf die zu lösende messtechnische Aufgabe als geeignet zu klassifizieren, konnten neue Erfahrungen und Feststellungen in Bezug zur selektiven Messung mit querempfindlichkeitsbehafteten Gassensoren erlangt werden. Die geprüften If- und Gasfiltervarianten wurden im Ausschlussverfahren getestet. Es konnten somit weiterführende Versuche mit den optimalsten optischen Varianten durchgeführt werden. Dies gilt im speziellen für die Kohlenwasserstoffanalyse von Methan, Propan und Butan. Insbesondere die Einspeisung von Bio-, Gruben-, und Deponiegasen, bei der eine Veredelung mit Propan oder Butan zur Brennwertanpassung nötig ist, stand im Vordergrund der angedachten Anwendungen. Auch die Regelung einer Brennstoffzelle könnte messtechnisch erfasst werden. Es zeigte sich in den Untersuchungen, dass der Einsatz eines zusätzlichen Gasfilters durchaus zu einer Optimierung der Messeigenschaften führt. Dieses konnte zum Beispiel anhand vergleichender Messungen von Sensoren für die selektive Propanmessung, aufgebaut mit einem Standard If-Filter für Kohlenwasserstoffe (3,36 μm) und jeweils mit und ohne Gasfilter (100 Vol.-% CH_4) ausgestattet, untersucht werden. Jedoch konnte auch festgestellt werden, dass die auf Basis des zusätzlichen Gasfilters erreichte Optimierung für die zu lösende messtechnische Aufgabe alleine, als nicht ausreichend angesehen werden kann. Weitere Verbesserungen mussten somit unter dem Zusammenspiel von Gasfilter und speziell ausgewählten If-Filtern, mit einer möglichst minimalen Überlappung der einzelnen Absorptionsbanden untereinander, erbracht werden. Die Gasfilterung kann somit nur als zusätzliche Verbesserung zu einem bereits optimal ausgewählten If-Filter angesehen werden.

Als gute Grundlage dieser Untersuchungen ist eine Prototypenelektronik inklusive einer Firm- bzw. Hostsoftware entwickelt und getestet worden, welche die beiden modifizierten Sensoroptiken aufnehmen, auswerten und justieren kann. Die Auswerteelektronik wurde auch im Hinblick auf weiterführende umweltrelevante Anwendungen konstruiert. Es wurde somit ein Messsystem erschaffen, welches sich durch eine vielfältige Anwendungsbereitschaft in den unterschiedlichsten umweltrelevanten Applikationen darstellt. Dieses Messsystem ist als Plattform entwickelt worden, was eine schnelle und einfache, sowie kostenoptimierte Modifikation an die jeweiligen Applikationen mit einer hohen Messgenauigkeit erlaubt. Aufgrund der Plattformbauweise können zukünftig auch deutlich komplexere Systeme einfach und schnell realisiert werden.

Die erzielten Querempfindlichkeitsergebnisse der modifizierten If-Filter stellen im Vergleich zu den Standard If-Filtern eine deutliche Verbesserung dar.

Die entwickelten Sensoren für die selektive Methan- und selektivitätsoptimierte Propanmessung zeigten beim Test mit reinen Gasen gute Ergebnisse auf. Der entwickelte Methansensor zeigte keine Querempfindlichkeit zu Propan in Stickstoff oder reinem Propan auf, während sich die Querempfindlichkeit zu Butan als stark optimiert im Vergleich zu einem Standard If-Filter Sensor darstellte. Weiterhin weist auch der entwickelte Prototyp zur Propanmessung deutliche Verbesserungen auf, wobei mit diesen Prototypen keine gänzliche Selektivität zu Methan oder Butan erreicht werden konnte.

Die Messeigenschaften des Propanprototyps konnten jedoch so weit optimiert werden, so dass eine mathematische Verrechnung des entstehenden Querempfindlichkeits- bzw. Linearitätsfehlers unter Zuhilfenahme des Messsignales der selektiven Methanmessung möglich wäre. Jedoch traten in den Mischgastests leichte Messfehler bei dem Methanprototypen auf, welche höchstwahrscheinlich durch Gas-Gas-Wechselwirkungen bzw. durch Stoßbandenverbreiterung in den Absorptionsspektren verursacht wurden. Somit ist die Kernbedingung, ein selektives genaues Messsignal des Methanprototypens, für eine möglichst genaue Verrechnung nicht ausreichend gegeben.

Eine Reduzierung der entstandenen Messfehler konnte zum Teil im Ansatz beobachtet werden, indem die Sensoren nicht wie ursprünglich mit Stickstoff als Trägergas kalibriert wurden, sondern die Sensorkennlinie unter der genauen Nachbildung der vorliegenden Applikation ermittelt wird. Diese Kalibration ist allerdings mit einem erheblichen Mehraufwand sowie Fehlerrisiken verbunden. Ebenfalls sollte die vorliegende Gaszusammensetzung in ihren Bestandteilen genau bekannt sein. Die ermittelten Querempfindlichkeiten im Gasgemisch, stellen somit eine mögliche Einschränkung des Einsatzbereiches dieses entwickelten Analysesystems dar. Die Einsatzfähigkeit soll im Anschluss an das Projekt, durch Feldversuche und Messungen mit Referenzgeräten (z.B. mit einem GC) genauer beschrieben werden. Auch die Randbedingungen während einer Kalibration im Mischgas, sollten mit Referenzmessgeräten überprüft werden, um Fehlerquellen ausschließen zu können.

Ein eichamtlicher Einsatz laut PTB-Normung ist bei der zurzeit vorliegenden Erkenntnis noch nicht zu erwarten, allerdings sind weitere zukünftige Optimierungsmöglichkeiten vorhanden. Es finden sich aber durchaus Einsatzmöglichkeiten für das Analysesystem, sei es die Regelung einer Brennstoffzelle, die Regelung von Gasmotoren oder die Messung des Methangehalts in Biogasanlagen.

Das zuzumischende reine Propan kann genau erfasst werden, und die erzeugte Mischgaskonzentration zur Einspeisung in das Gasversorgungsnetz kann mit den beschriebenen Linearitäts- und Querempfindlichkeitsfehlern gemessen werden. Somit kann das angedachte Dosierungsverfahren mit einer relativ hohen Genauigkeit durchgeführt werden. Die zunehmende Öffnung des Gasversorgungsnetzes lässt auf ein neues Anwendungsfeld hoffen, da der Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität steigende Bedeutung zukommt.

Durch die Möglichkeit zwei unabhängige, beliebige IR-Sensoren sowie einen elektrochemischen Gassensor aufzubringen, eröffnen sich weitere Anwendungsbereiche mit deutlichem Umweltbezug, wo aus Platz- und Kostengründen eine dennoch schnelle, genaue und möglichst selektive Gasmessung benötigt wird. Aktuell wird zum Beispiel geprüft, in wie weit die erzielten Ergebnisse sich auf eine Atemgasanalyse von Mastkühen zur Überwachung des Methan- und Kohlendioxidausstoßes anwenden lassen. An dieser Stelle könnte auch ein mögliches Anschlussprojekt tiefere Erkenntnisse erbringen.