



## TransHyDE-Projekt Sichere Infrastruktur

Gassensorik zur Leckagedetektion und Reinheitsüberwachung von H2

### Sachbericht zum Verwendungsnachweis Teil I: Kurzbericht

---

Stand:	30.09.2025
Einreichungsdatum (TIB):	30.09.2025
Partnerin/Partner:	Endress + Hauser Digital Solutions (Deutschland) GmbH
Autorin/Autor:	Ulrich Hoefler
Fördertitel:	Verbundvorhaben TP2 Sichere Infrastruktur
Förderkennzeichen:	03HY202B
Disclaimer:	<i>Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor/den Autoren.</i>

---

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Forschung, Technologie  
und Raumfahrt



Finanziert von der  
Europäischen Union  
NextGenerationEU

## I. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Die ursprüngliche Aufgabenstellung umfasst die Entwicklung von funktional sicheren Leckagesensoren zur Detektion von H<sub>2</sub>. Hierfür sollte ein neuartiges Verfahren basierend auf einer Schallgeschwindigkeitsmessung entwickelt und mit einer kommerziell erhältlichen zweiten Messmethode redundant ergänzt werden. Ziel ist die Entwicklung eines eigensicheren, kostengünstigen und wartungsarmen Leckagesensors zur Sicherstellung des sicheren Betriebs der H<sub>2</sub>-Infrastruktur.

Ein weiteres Entwicklungsziel war die kontinuierliche Messung von Verunreinigungen in H<sub>2</sub>. Letztere können Schäden an Komponenten (z.B. Brennstoffzellen) bzw. der Infrastruktur verursachen. Hier gilt es Verunreinigungen, die bei der Herstellung von H<sub>2</sub> entstehen (derzeit z.B. CO), bzw. während der Nutzung der verschiedenen Transportmethoden (z.B. bei der Umwandlung von NH<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>) entstehen, zu detektieren.

## II. Vormaliger Stand des Wissens

Für die grüne Wasserstoffwirtschaft ist die zuverlässige Erkennung von Leckagen in Leitungen und Speichern essenziell. Bestehende Sensoren sind für eine flächendeckende Überwachung oft ungeeignet. Ferndetektion bietet eine effiziente Lösung, doch Wasserstoff ist Infrarot-inaktiv, weshalb neue Messprinzipien entwickelt werden müssen. Ziel ist die Optimierung von H<sub>2</sub>-Leckagesensoren hinsichtlich Kosten, Lebensdauer und funktionaler Sicherheit. Zusätzlich müssen Verunreinigungen im Wasserstoff frühzeitig erkannt werden, da sie aus Produktion, Transport oder Infrastruktur stammen und die Infrastruktur schädigen können. Die ISO-Norm 14687-2 definiert strenge Reinheitsanforderungen, oft im ppb-Bereich. Vollständige Analysen sind derzeit nur in wenigen Forschungsinstituten möglich. Stichprobenmessungen reichen meist aus, wobei CO als Indikator für Gesamtverunreinigung dienen kann (z.B. nach Aufreinigung von H<sub>2</sub> mit dem Verfahren der Druckwechseladsorption). Ein niedriger CO-Wert weist gleichzeitig auf die Einhaltung der Grenzwerte anderer Fremdgase hin.

## III. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt konnte ohne wesentliche Einschränkungen durchgeführt werden. Es hat sich während des Projekts allerdings herausgestellt, dass der Hochlauf der Wasserstoffwirtschaft bei den Energieversorgungsunternehmen erst ab 2035 erwartet wird. Deshalb konnte der tatsächliche Bedarf an Messtechnik in manchen Bereichen noch nicht eindeutig identifiziert und quantifiziert, bzw. die Produktentwicklung terminiert werden. Dies betrifft insbesondere die flächendeckende Messung der Menge von H<sub>2</sub> bei Zumischung ins Erdgasnetz beim Verbraucher.

## IV. Wesentliche Ergebnisse

Die Kombination von Schallgeschwindigkeitsmessung und thermischer Leitfähigkeit hat sich, wie bei Projektbeginn erhofft, als geeignet für eine funktional sichere Leckagedetektion erwiesen. Ein entsprechendes Funktionsmuster konnte erfolgreich aufgebaut und in einem weiten Temperatur-

und Druckbereich evaluiert werden. Die Technologie bietet das Potential für eine nahezu wartungsfreie Leckagemessung und lückenlose Überwachung der Sensorfunktion. Auf Basis dieser Technologie kann zudem die Detektion von Stickstoff in Wasserstoff, sowie auch die Messung von Wasserstoff in Sauerstoff realisiert werden. Die Messung von Stickstoff in Wasserstoff wird bei der Wartung von Wasserstoffinfrastruktur benötigt. Die Messung von Wasserstoff in Sauerstoff ist essenziell für die Überwachung von Elektrolyseanlagen.

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine kontinuierliche Qualitätsüberwachung von Wasserstoff gemäß ISO-Norm 14687-2 trotz der sehr hohen geforderten Genauigkeiten im ppb-Bereich mit einem photoakustischen Messsystem realisierbar ist. Ein erstes Labormuster des Messsystems wurde bereits auf der Hannovermesse 2023 ausgestellt (siehe Abbildung 1). Ein darauf basierendes, weiter optimiertes und robusteres Funktionsmuster wurde umfangreich evaluiert. Es konnten die erforderlichen Messgenauigkeiten für CO in H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> deutlich übertroffen werden. Die kontinuierliche Überwachung der Resonanzfrequenz und die aktive Stabilisierung der Laserwellenlänge ermöglichen die Reduktion von Wartungsaufwand und deutlich verkürzte Kalibrierintervalle.

Auf Basis einer vereinfachten Messung einer Wasserstoff Ramanstreuung konnte eine selektive Wasserstoffmessung in nahezu jeder Gasmatrix mit einer Genauigkeit von 2000 ppm realisiert werden. Der Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass kein Spektrometer benötigt wird, da die Ramanemission von Wasserstoff spektral gut separiert von den meisten anderen Gasen ist. Dies ermöglicht eine kostengünstige einfache und selektive optische Wasserstoffmessung.



Abbildung 1: Die damalige Bundesministerin für Bildung und Forschung Bettina Stark-Watzinger auf dem TransHyDE Gemeinschaftsstand der Hannover Messe 2023, neben einem Prototyp des im Projekt von Endress + Hauser entwickelten H<sub>2</sub>-Reinheitsmesssystems.



## TransHyDE-Projekt Sichere Infrastruktur

Gassensorik zur Leckagedetektion und Reinheitsüberwachung von H<sub>2</sub>

### Sachbericht zum Verwendungsnachweis Teil II: Langfassung

---

Stand:	30.09.2025
Einreichungsdatum (TIB):	30.09.2025
Partnerin/Partner:	Endress + Hauser Digital Solutions (Deutschland) GmbH
Autorin/Autor:	Ulrich Hoefler
Fördertitel:	Verbundvorhaben TP2 Sichere Infrastruktur
Förderkennzeichen:	03HY202B
Disclaimer:	<i>Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor/den Autoren.</i>

---

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Forschung, Technologie  
und Raumfahrt



Finanziert von der  
Europäischen Union  
NextGenerationEU

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	4
Tabellenverzeichnis.....	6
I. Ursprüngliche Aufgabenstellung.....	7
I.1 Gassensorik für sicheren Betrieb und frühzeitige Erkennung von Leckagen.....	7
I.2 Bestimmung der H <sub>2</sub> -Qualität und Detektion von Fremdgasen.....	7
II. Vormaliger Stand des Wissens.....	9
II.1 Gassensorik für sicheren Betrieb und frühzeitige Erkennung von Leckagen.....	9
II.2 Bestimmung der H <sub>2</sub> -Qualität und Detektion von Fremdgasen.....	10
III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten.....	10
III.1 Funktional sichere Leckagesensoren für den großflächigen Einsatz in der H <sub>2</sub> -Infrastruktur	10
III.1.1 Spezifikation der Anforderungen an eigensichere Leckagesensoren.....	10
III.1.2 Erstellung des Messkonzepts und der Systemarchitektur.....	11
III.1.3 Mechanisches Design der Ultraschallsensoren.....	13
III.1.4 Aufbau der ersten Labormuster.....	13
III.1.5 Elektronikentwicklung.....	15
III.1.6 Entwicklung der Auswertalgorithmen und der Betriebssoftware.....	15
III.1.7 Aufbau der Funktionsmuster.....	16
III.1.8 Laborevaluation.....	17
III.2 Ferndetektion von NH <sub>3</sub> mit einer aktiven hyperspektralen Kamera.....	19
III.3 Bestimmung der H <sub>2</sub> -Qualität und Detektion von Fremdgasen.....	21
III.3.1 Detektion von Fremdgasen gemeinsam mit FH IPM.....	21
III.3.1.1 Spezifikation der Anforderungen an Messsysteme für die Analyse von Verunreinigungen in H <sub>2</sub> .....	21
III.3.1.2 Optik und Mechanik-Design.....	22
III.3.1.3 Aufbau der Labormuster.....	23
III.3.1.4 Elektronikentwicklung.....	24
III.3.1.5 Software und Signalverarbeitung.....	24
III.3.1.6 Aufbau der Funktionsmuster.....	25
III.3.1.7 Laborevaluation und Sensorcharakterisierung.....	26
III.3.2 Bestimmung des H <sub>2</sub> -Anteils in H <sub>2</sub> -Erdgasgemischen.....	28
III.3.3 Entwicklung eines kompakten spezifischen H <sub>2</sub> Sensors basierend auf Ramanstreuung	30
IV. Wesentliche Ergebnisse.....	33

Gefördert durch:



V. Verwendung der Zuwendung.....	34
V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	34
V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.....	34
VI. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans .	34
VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit.....	36
VIII. Erfolgte Veröffentlichungen .....	36
Literaturverzeichnis .....	37

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Erstes Labormuster für Funktionstests und Erstellung der Sensorarchitektur .....	11
Abbildung 2: Resonanzmessungen bei einer CO <sub>2</sub> -Konzentration von 0, 5 und 10% in N <sub>2</sub> .....	12
Abbildung 3 Genauigkeit der Resonanzfrequenzmessung .....	12
Abbildung 4 Untersuchte Resonatortypen: beidseitig offen Pfeife (1), T-förmiger Reonator (2), Hantelzelle: beidseitig offen mit Buffer Volumen(3), einseitig geschlossene Pfeife (4). .....	13
Abbildung 5 Frühes Labormuster basierend auf einer beidseitig offenen Pfeife („Hantelzelle“) mit einer frühen Version der Elektronik .....	14
Abbildung 6 Labormuster mit einseitiger Pfeife (rechts und Bild links oben) mit der zugehörigen Resonanzkurve (links).....	14
Abbildung 7: Elektronikplatine mit Mikrophon, Lautsprecher, TCD und Feuchtesensor .....	15
Abbildung 8 Schema der Signalverarbeitung auf dem ASIC.....	16
Abbildung 9: Finales Funktionsmuster. Links ist der Resonator mit Elektronik abgebildet. Der komplette Sensor wird in das Gehäuse (rechts) eingebracht.....	16
Abbildung 10: Labormessung der H <sub>2</sub> -Konzentration in N <sub>2</sub> (als Trägergas) mit akustischem Resonator.....	17
Abbildung 11: Charakterisierung des Leckagesensors in der Klimakammer: Messung mit Nullgas bei 60°C und relativen Feuchten zwischen 10% und 90%.....	18
Abbildung 12 Charakterisierung des Leckagesensors in der Klimakammer: Messung mit Nullgas bei 43°C und relativen Feuchten zwischen 10% und 85%.....	18
Abbildung 13: Versuchsaufbau der Leckagemessung. Je nach Typ (EN60079-29) liegt die Alarmschwelle z.B. bei 20% der unteren Explosionsgrenze (UEG) – was bei H <sub>2</sub> 0.8 vol% entspricht. ....	19
Abbildung 14: Prinzip der NH <sub>3</sub> -Gaskamera (oben) und die ausgewählte NH <sub>3</sub> Absorptionsline (unten).....	20
Abbildung 15: Foto und schematische Darstellung der aktiven Gaskamera.....	20
Abbildung 16: Photoakustisches Messprinzip für infrarotaktive Gase. ....	22
Abbildung 17 Zellkonstante (links) und Gütefaktor (rechts) des akustischen Resonators in Abhängigkeit des Pfeifenradius. Während die Güte ein Maximum aufweist, nimmt die Zellkonstante mit abnehmendem Radius zu. ....	22
Abbildung 18 Schematischer Aufbau des Senors mit einem beidseitig offenen Resonator. ....	23
Abbildung 19: Optikplattform des ersten Labormusters. Sie beinhaltet einen Laser zur Messung von CO und einen Laser zur Messung von H <sub>2</sub> O (links). Über der Optikplattform befindet sich die Elektronik zum Ansteuern der Laser und Datenverarbeitung (rechts). ....	24
Abbildung 20: Erstes Labormuster des photoakustischen CO-Messgerätes. Ein Muster des Gerätes wurde auf dem TransHyDE-Gemeinschaftsstand der Hannover Messe 2023 ausgestellt.....	24
Abbildung 21: Schema des photoakustischen Messsystems (links) und 3D-Modell des Systems eingebaut in ein explosionsssicheres Gehäuse (ATEX) für den Feldtest .....	25
Abbildung 22 Photo des Funktionsmusters mit offenem Deckel (links) und geschlossen mit Display (rechts) ....	26
Abbildung 23: CO-Testmessung. CO-Stufen bis 650 ppb. Die Nachweisgrenze liegt hier bei rund 6 ppb bei 10s Integrationszeit. ....	27
Abbildung 24 Wiederholbarkeit(links) und Linearität (rechts) der CO in H <sub>2</sub> Messung.....	27
Abbildung 25 Feuchtemessung zwischen 10 ppm und trockenem H <sub>2</sub> . ....	28
Abbildung 26: Verschiedene „Erdgassorten“ und ihre Zusammensetzungen. In Labormessungen wurden sie als Matrix für ein H <sub>2</sub> -Erdgasgemisch zugrunde gelegt.....	29
Abbildung 27: Funktionsmuster des MEMS-basierten Systems zur Messung von H <sub>2</sub> in Erdgas. Oben in der Mitte ist der zusätzliche aufgebrachte (temperaturkompensierte) Drucksensor auf der Elektronikplatine zu sehen. Diese wird in das metallische, gasdichte Gehäuse (unten links und oben links) geschoben. ....	30
Abbildung 28: Testmessungen des MEMS-basierten Funktionsmusters. Es wurde der H <sub>2</sub> -Gehalt in unterschiedlichen Erdgasqualitäten und reinem Methan bestimmt. Zum Teil liegen die Messpunkte verschiedener Messungen übereinander. ....	30
Abbildung 29 Raman basierter H <sub>2</sub> -Sensor in druckfester Kapselung.....	32
Abbildung 30: Labormessung des Raman-H <sub>2</sub> -Sensors (y-Achse: H <sub>2</sub> -Konzentration, x-Achse: Nummer des Messpunkts). ....	32

*Abbildung 31: Die damalige Bundesministerin Bettina Stark-Watzinger auf dem TransHyDE Gemeinschaftsstand der Hannover Messe 2023, neben einem Prototyp des im Projekt von Endress + Hauser entwickelten H2-Reinheitsmesssystems. .... 33*

## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Geplante Spezifikationen eines Raman-basierten H<sub>2</sub>-Messgerätes.</i> .....	31
<i>Tabelle 2: Erfolgte Veröffentlichungen</i> .....	36

## I. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Die ursprüngliche Aufgabenstellung umfasst die Entwicklung von verschiedenen Sensoren für die Wasserstoffinfrastruktur in unterschiedlichen Anwendungen. Hierfür sollten neue Technologien entwickelt und vorhandene Technologien an die neuen Anwendungsfelder im Bereich Wasserstoff angepasst werden. Die Zielanwendungen reichen von Leckagemessungen, Wasserstoffqualitätskontrolle bis hin zu der Messung von Wasserstoff in Erdgas.

### I.1 Gassensorik für sicheren Betrieb und frühzeitige Erkennung von Leckagen

Die zuverlässige Detektion von Undichtigkeiten ist speziell bei Wasserstoff aufgrund von dessen geringer Molekülgröße von besonderer Bedeutung. Kommerziell erhältliche Sensoren basieren auf einer katalytischen Reaktion (sog. Pellistoren), elektrochemischen Sensoren oder auf thermischer Leitfähigkeit. Diese Sensoren müssen regelmäßig getestet und recalibriert werden, auch sind sie nicht in der Lage eventuell auftretende Fehlfunktionen selbstständig zu erkennen. Für die Zuverlässige Sicherheitsüberwachung werden hingegen funktional sichere Leckagesensoren benötigt, die idealerweise keinen oder nur einen sehr geringen Wartungsaufwand aufweisen und eine eigene Fehlfunktion zuverlässig erkennen und anzeigen können. Hierfür wurde ein neuartiges Verfahren basierend auf einer Schallgeschwindigkeitsmessung entwickelt und mit einer vom Projektpartner Fraunhofer IPM entwickelten zweiten Messmethode basierend auf thermischer Leitfähigkeit redundant ergänzt. Ziel ist die Entwicklung eines eigensicheren, kostengünstigen und wartungsarmen Leckagesensors zur Sicherstellung des sicheren Betriebs der H<sub>2</sub>-Infrastruktur.

### I.2 Bestimmung der H<sub>2</sub>-Qualität und Detektion von Fremdgasen

Durch eine kontinuierliche Messung von Verunreinigungen können Schäden an Komponenten der Infrastruktur bzw. des Endverbrauchers vermieden werden und Verunreinigungen, die während der Nutzung der verschiedenen Transportmethoden (z.B. bei der Umwandlung von NH<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>) entstehen, detektiert werden. Zudem können je nach Herkunft des Wasserstoffs unterschiedliche Restverunreinigungen auftreten (z.B. bei der Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender H<sub>2</sub>-Reinigung durch Druckwechseladsorption). Daher ist eine weitere Aufgabenstellung die Entwicklung von Gassensoren zur hochpräzisen Detektion von Verunreinigungen in H<sub>2</sub> bzw. zur Bestimmung der H<sub>2</sub>-Qualität. Dies beinhaltet die Messung von CO, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> in Spuren, wie sie von einschlägigen Normen genannt werden (z.B. ISO-Norm 14687-2). Ziel ist hier die Entwicklung eines hochsensitiven, photoakustischen Messsystems zur Messung dieser Verunreinigungen in Wasserstoff mit einer Genauigkeit im ppb-Bereich.

Die meisten Komponenten müssen in der Regel nicht kontinuierlich überwacht werden und es reicht daher eine Stichprobenmessung aus. Komponenten, deren Messung tatsächlich kontinuierlich erforderlich ist, sind nach aktuellem Kenntnisstand:

1. CO in H<sub>2</sub>: CO schädigt die Membran von Brennstoffzellen und kann während der Produktion aber auch während des Transports in kleinen Spuren in den Wasserstoff gelangen. Für die Überwachung von CO ist ein Analysesystem mit einer Genauigkeit von 20 ppb erforderlich.
2. H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>: Ein zu hoher Feuchteanteil kann u.a. Korrosion der Infrastruktur fördern, weshalb die erlaubte Maximalkonzentration bei 5 ppm liegt und mit 250 ppb Genauigkeit gemessen werden muss. Eine Kontamination mit Feuchte kann u.a. während der Elektrolyse oder während des Transports auftreten.

3. NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>: Rückstände von NH<sub>3</sub> können bei der Rückgewinnung von H<sub>2</sub> aus NH<sub>3</sub> verbleiben. NH<sub>3</sub> ist stark korrosiv und darf nur mit max. 100 ppb in H<sub>2</sub> enthalten sein. Die erforderliche Messgenauigkeit liegt hier bei 10 ppb.

Kohlenmonoxid verursacht Katalysatorvergiftungen, die die Leistung von Brennstoffzellen beeinträchtigen. CO bindet sich stark an den Pt-Katalysator und verringert so die effektive Oberfläche, die für die H<sub>2</sub>-Adsorption und -Oxidation zur Verfügung steht. Die Vergiftungswirkung korreliert mit der CO-Konzentration, der Expositionszeit, der Betriebstemperatur der Zelle und der Art des Anodenkatalysators. Obwohl die Auswirkungen von CO auf die Brennstoffzelle u. a. durch die Materialauswahl der Membran-Elektroden-Einheit, das Systemdesign und den Betrieb abgemildert werden können, verkürzt eine CO-Vergiftung die Lebensdauer von Brennstoffzellen erheblich. Aus Kostengründen sind Katalysatorbeladungen in Brennstoffzellen möglichst niedrig ausgelegt und die Wasserstoffschutzzeiten möglichst lang. Dies begünstigt den Vergiftungseffekt, weshalb der CO-Gehalt im Wasserstoffkraftstoff möglichst niedrig sein sollte.

Im Fahrzeugtanksystem oder in den Komponenten der Brennstoffzelle kann es zur Eisbildung kommen. Zudem kann Wasser Korrosion an metallischen Bauteilen verursachen. Schon geringe Mengen können zu schweren Beeinträchtigungen der Bauelemente führen. Wasser bietet einen Transportmechanismus für wasserlösliche Verunreinigungen, insbesondere als Lösungsmittel für Kationen wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, wenn es als Aerosol vorliegt. Die Kationen absorbieren und blockieren die funktionellen Gruppen des Ionomers und verringern so die Protonenleitfähigkeit der Membran (1).

Die Verunreinigung mit Ammoniak führt zu einer irreversiblen Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung, indem sie die Protonenleitfähigkeit des Ionomers verringert. NH<sub>3</sub> wandert in die Membran und reagiert mit Protonen zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, das dann an den funktionellen Gruppen des Ionomers absorbiert und diese blockiert. Der Grad der Verschlechterung hängt sowohl von der NH<sub>3</sub>-Konzentration als auch von der Expositionszeit ab. Der Leistungsabfall wird auch auf die Adsorption von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt, wodurch die aktiven Stellen blockiert werden.

### Reinigung von Wasserstoff: Abtrennung durch Adsorption

Die Technologie der Druckwechseladsorption (PSA – Pressure Swing Adsorption) basiert auf einer physikalischen Bindung von Gasmolekülen an das Adsorptionsmittel. Dabei sind die Kräfte zwischen den Gasmolekülen und dem Adsorptionsmittel abhängig von der spezifischen Gaskomponente und der Art des Adsorptionsmaterials. Die Trennwirkung basiert auf diesen Unterschieden der Bindungskräfte des Gases an das jeweilige Adsorptionsmittel. Stark flüchtige Komponenten mit geringer Polarität, wie z. B. Wasserstoff, sind praktisch nicht adsorbierbar. Moleküle wie N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf adsorbieren hingegen. Folglich können diese Verunreinigungen aus einem wasserstoffhaltigen Gasstrom adsorbiert und hochreiner Wasserstoff zurückgewonnen werden.

Bei der Gewinnung von H<sub>2</sub> durch Dampfreformierung und Reinigung mittels Druckwechseladsorption kann CO als Indikator für die Gesamtverunreinigung dienen. Kohlenmonoxid besitzt die höchste Wahrscheinlichkeit im gereinigten H<sub>2</sub> zu verbleiben (niedrige Adsorptionsneigung von CO). Liegt der CO-Gehalt unter dem angegebenen Grenzwert, ist dies also ein guter Indikator dafür, dass auch alle anderen Verunreinigungen unterhalb der geltenden Grenzwerte liegen.

Die Inline-Überwachung von CO in Echtzeit ist daher eine wichtige Strategie, um die Wasserstoffreinheit zu gewährleisten. Für das CO-Monitoring können z. B. handelsübliche Infrarot-CO-Analysatoren oder Gaschromatographen verwendet werden. Allerdings sind die meisten bisher genutzten Technologien entweder sehr teuer – sowohl in der Anschaffung als auch im Unterhalt- oder weisen nicht die notwendige Genauigkeit auf. Im Rahmen von TransHyDE wurden kostengünstigere

Technologien auf Basis der photoakustischen Spektroskopie entwickelt, die es ermöglichen, verschiedene Leitverunreinigungen kontinuierlich online in einer H<sub>2</sub>-Matrix zu detektieren.

**N<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>:** N<sub>2</sub>-Messungen sind erforderlich, um das Eindringen von Luft in die H<sub>2</sub>-Infrastruktur zu detektieren. Auch wird vor Wartungsarbeiten aus Sicherheitsgründen das System mit Stickstoff gespült. Nach der Wartung muss dann sichergestellt sein, dass der Stickstoff wieder komplett aus dem System entfernt wurde. Die erlaubte Maximalkonzentration hängt von der Anwendung ab, beträgt aber teilweise nur 100 ppm. Hier ist eine Genauigkeit von 5 ppm erforderlich. Kostengünstige, spezifische N<sub>2</sub>-Sensoren sind kommerziell nicht erhältlich. Wie H<sub>2</sub> ist N<sub>2</sub> nicht infrarotaktiv und kann auch mit elektrochemischen Ansätzen aufgrund seiner Reaktionsträgheit nicht detektiert werden.

**H<sub>2</sub> in Erdgas:** Für verschiedene Anwendungsszenarien wird H<sub>2</sub> in das Erdgasnetz zugemischt, wobei bestimmte H<sub>2</sub>-Konzentrationen nicht überschritten werden dürfen. Dies erfordert die Bestimmung des H<sub>2</sub>-Gehalts in Erdgas mit Genauigkeiten im Prozent-Bereich.

**H<sub>2</sub> selektiv, gasmatrix-unabhängige Konzentrationsbestimmung:**

In vielen Anwendungen muss Wasserstoff spezifisch und mit hoher Genauigkeit bestimmbar sein. Hier gibt es im Moment nur wenige hochpreisige Messsysteme mit denen dies möglich ist. Da Wasserstoff nicht infrarotaktiv ist, kann es nicht mit konventionellen FTIR-Techniken spezifisch gemessen werden. In diesem Projekt wird deshalb ein kompaktes und kostengünstiges Verfahren mittels Raman-Streuung angestrebt.

Die kontinuierliche Messung der obigen Komponenten wird an verschiedenen Stellen der Infrastruktur, von der Produktion über Transport, Distribution bis hin zu den Endverbrauchern notwendig sein. Dies war zum Zeitpunkt des Beginns von TransHyDE nicht durchgängig, sicher, präzise und kostengünstig möglich.

Ziel des Teilvorhabens war es daher, verschiedene Analysatoren zur Messung der oben genannten Komponenten, zum einen auf Basis der Photoakustik, der Ramanspektroskopie, aber auch auf Basis der Wärmeleitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit, zu entwickeln.

## II. Vormaliger Stand des Wissens

### II.1 Gassensorik für sicheren Betrieb und frühzeitige Erkennung von Leckagen

Aus Sicherheitsgründen müssen Undichtigkeiten an Leitungs-, Speicher- und Transportsystemen für Wasserstoff und auch wasserstoffbasierter Energieträger, rechtzeitig und zuverlässig erkannt werden. Zwar sind bereits verschiedene Sensortechnologien zur H<sub>2</sub>-Leckagedetektion kommerziell verfügbar, jedoch sind diese aufgrund der in der Vergangenheit vergleichsweise geringen Nachfrage am Markt nicht für die großflächige und funktional sichere Überwachung der H<sub>2</sub>-Transportinfrastruktur geeignet. Ziel des Teilvorhabens war die Optimierung von H<sub>2</sub>-Leckagesensoren in Hinblick auf geringe Kosten bei großen Stückzahlen, hohe Lebensdauer und große Wartungsintervalle, aber auch insbesondere in Hinblick auf die funktionale Sicherheit der Sensoren.

Kommerziell erhältliche Leckagesensoren basieren auf thermischer Leitfähigkeit oder katalytischer Verbrennung und erreichen bisher die notwendige Zuverlässigkeit nur mit einem sehr hohen und regelmäßigen Wartungsaufwand. Die Schallgeschwindigkeitsmessung mit einem Resonator bietet

generell ein hohes Maß an Zuverlässigkeit, da die generelle Funktion des Sensors lückenlos überwacht werden kann und im Fehlerfall ein Alarm ausgegeben werden kann. Problematisch wird es jedoch bei der Umrechnung von Schallgeschwindigkeit in H<sub>2</sub>-Konzentration, da hier Quereinflüsse von anderen Gasen (z.B. CO<sub>2</sub>, Feuchte) und Temperatur eine Rolle spielen. Diese Quereinflüsse müssen durch weitere Messungen (hier Feuchte- und Temperaturmessung) kompensiert werden. Auch die Funktionsfähigkeit dieser Kompensation kann nicht lückenlos überwacht werden. Dieses Problem soll mit einer redundanten Messung der thermischen Leitfähigkeit gelöst werden, da die problematischen Quereinflüsse sich unterschiedlich auf Schallgeschwindigkeit und thermische Leitfähigkeit auswirken.

## II.2 Bestimmung der H<sub>2</sub>-Qualität und Detektion von Fremdgasen

Zum Schutz der Komponenten und Verbraucher innerhalb der H<sub>2</sub>-Infrastruktur müssen Verunreinigungen rechtzeitig detektiert bzw. quantifiziert werden. Fremdgase können hierbei verschiedene Ursachen haben, die von Rückständen bei den verschiedenen Produktionsprozessen, über Verunreinigungen während Transport und Distribution, bis hin zu Verunreinigungen, die erst durch Komponenten der Infrastruktur verursacht werden, reichen.

Die erforderliche Reinheit von Wasserstoff für unterschiedliche Anwendungen ist bereits in der ISO-Norm 14687-2 detailliert spezifiziert. Die erlaubten Fremdgaskonzentrationen sind hierbei meist im Spurenbereich, was Analysensysteme mit Genauigkeiten im ppb-Bereich erfordert. Die Messung von sämtlichen in der ISO-Norm enthaltenen Komponenten ist im Moment nur an wenigen Forschungsinstituten weltweit möglich und ist somit weder technisch noch kostenmäßig flächendeckend darstellbar. Hierfür sollte ein Ansatz gefunden werden, die Reinheit von H<sub>2</sub> durch einfachere, kostengünstigere Methoden sicherzustellen.

## III. Ausführliche Darstellung der durchgeführten Arbeiten

### III.1 Funktional sichere Leckagesensoren für den großflächigen Einsatz in der H<sub>2</sub>-Infrastruktur

#### III.1.1 Spezifikation der Anforderungen an eigensichere Leckagesensoren

Zu Beginn wurde ein Lastenheft unter Berücksichtigung von bereits am Markt erhältlichen Sensoren erstellt. Dies berücksichtigt auch Arbeiten im Forschungsprojekt 5 (Standardisierung, Normierung, Zertifizierung), Anforderungen der Projektpartner RMA und Thüga und einer durchzuführenden Marktrecherche. Insbesondere wurden hier die wesentlichen technischen Spezifikationen ermittelt, wie z.B. Anforderungen an die Eigensicherheit, Nachweisgrenze, Genauigkeit, Lebensdauer, maximale Wartungsintervalle, maximale Kosten und notwendige Zertifizierungen. Zwecks Anforderungen an die Eigensicherheit wurde eine Fehleranalyse der verschiedenen Sensortechnologien durchgeführt. Basierend auf dieser Analyse wurde ein Konzept zur Sicherstellung der funktionalen Sicherheit erstellt. Das Arbeitspaket wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Partner FH-IPM durchgeführt, der auch die Entwicklung des Wärmeleitfähigkeitssensors übernahm. Die Spezifikation der Leckagesensoren wurde basierend auf der Norm DIN EN 60079-29-1 (VDE 0400-1):2017-09 „Gasmessgeräte- Anforderungen an das Betriebsverhalten von Geräten für die Messung brennbarer Gase“ erstellt. Der notwendige Messbereich wurde zu 0-100% der unteren Explosionsgrenze von H<sub>2</sub> (0-4 %V H<sub>2</sub>) bestimmt. Die erforderliche Genauigkeit beträgt +/- 5 % des Messbereichs (+/-0,2 %V H<sub>2</sub>) oder +/-10% des Messwerts. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen dürfen sich nur zu +/-7 % des Messbereichs oder

+/-15 % des Messwerts auswirken. Innerhalb des Temperaturbereichs von -20°C und 55°C, sowie in dem Feuchtebereich zwischen 20 und 90% relative Feuchte muss die maximale Messwertabweichung innerhalb +/-10 % des Messbereichs oder innerhalb 20% des Messwerts liegen. Es gilt jeweils der höhere Wert. Die t(90)-Ansprechzeit muss kleiner 60 s betragen.

### III.1.2 Erstellung des Messkonzepts und der Systemarchitektur

In diesem Teil wurde ein Messkonzept und die Systemarchitektur erstellt. Für den Leckagesensor wurde, in Kombination mit Wärmeleitfähigkeit, der Ansatz der Schallgeschwindigkeitsmessung mittels eines entsprechenden Resonators gewählt. Mit einem ersten Labormuster (Abbildung 1), bestehend aus einem akustischen Hohlresonator („Pfeife“), einem Lautsprecher zur akustischen Anregung, sowie einem Mikrophon und Vorverstärkerplatine, wurde zunächst die zu erwartende Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung, deren Abhängigkeit von der Resonatorgeometrie, sowie die Kompensation von Feuchte und Temperatur untersucht.

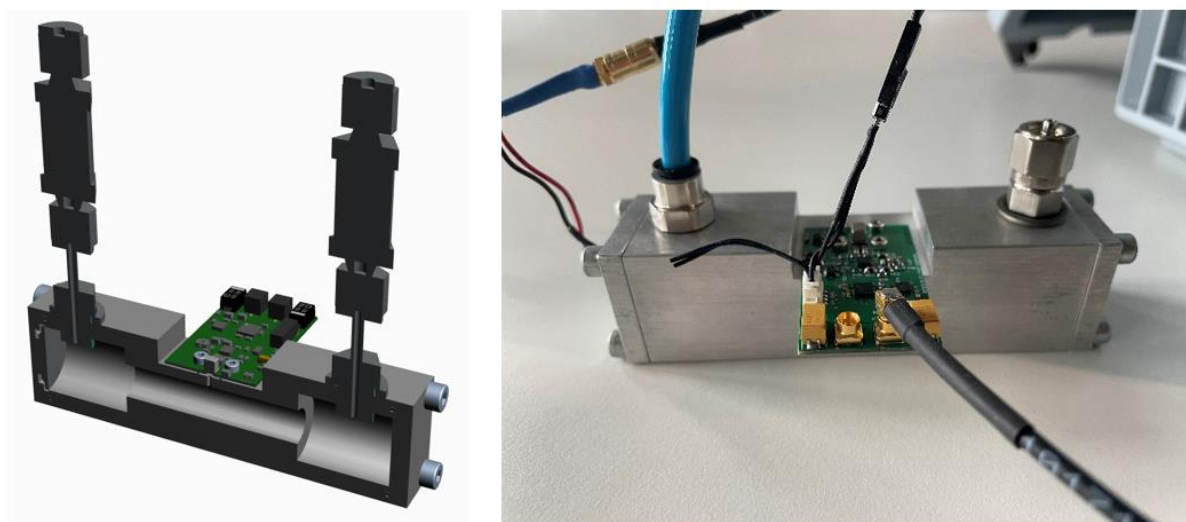


Abbildung 1: Erstes Labormuster für Funktionstests und Erstellung der Sensorarchitektur

Akustische Simulationen ergaben, dass die Resonatorgüte und damit die Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung mit Radius und Länge des Resonators zunehmen. Mit dem in Abbildung 1 gezeigten Aufbau (Resonatorlänge 10 cm) wurden Resonanzmessungen bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufgenommen, um den Einfluss von CO<sub>2</sub> als auch die generelle Genauigkeit der Messung zu bestimmen (Abbildung 2). Die Auswertung wurde zu diesem Zeitpunkt noch mit einer Datenerfassungskarte und einem Laptop durchgeführt, wobei die Resonanzfrequenz durch einen nicht-linearen Fit der Resonanzkurve bestimmt wurde. Bei Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration verringert sich die Resonanzfrequenz aufgrund der geringeren Schallgeschwindigkeit wie erwartet und aus der Verschiebung kann die Schallgeschwindigkeit errechnet werden. Die Resonanzfrequenz konnte unter konstanten Bedingungen (Konzentration, Feuchte und Temperatur) und einer Integrationszeit von 2 Sekunden mit einer 3-sigma Genauigkeit von 0.17 Hz bestimmt werden (Abbildung 3), was einer Genauigkeit der Schallgeschwindigkeit von 0.0175 m/s und einer Genauigkeit der Wasserstoffkonzentration von 100 ppm H<sub>2</sub> entspricht. Die

Schallgeschwindigkeitsmessung ist damit wesentlich genauer als notwendig und nicht der begrenzende Faktor. Die in ersten Experimenten identifizierte Herausforderung besteht in der Kompensation von Feuchte, Temperatur und der Unterdrückung von Störgeräuschen.

Mit zusätzlicher Feuchte- und Temperaturmessung wurde das Messkonzept als geeignet für den Einsatz als Leckagesensor in Luft unter variierenden Umgebungseinflüssen eingestuft, sofern die Feuchtemessung mit einer Genauigkeit besser 5% relativer Feuchte und die Temperaturmessung mit besser 0.5°C durchgeführt werden kann. Außerdem darf die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Anwendung nicht mehr als 5000 ppm variieren.

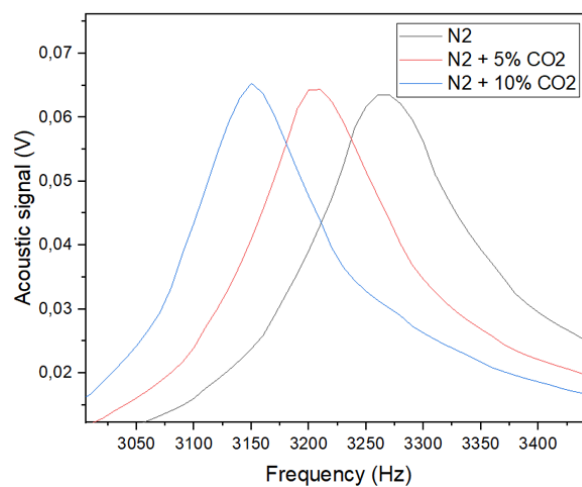


Abbildung 2: Resonanzmessungen bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 0, 5 und 10% in N<sub>2</sub>.

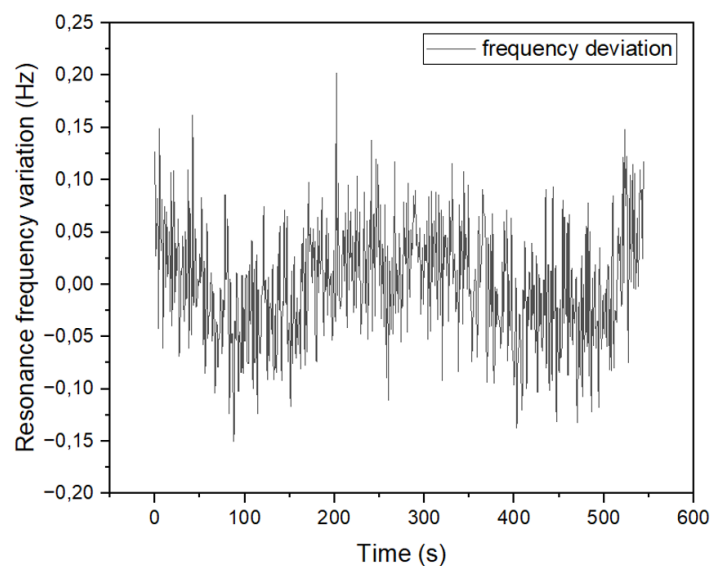


Abbildung 3 Genauigkeit der Resonanzfrequenzmessung

### III.1.3 Mechanisches Design der Ultraschallsensoren

Das mechanische Design wurde so entworfen, dass der Ultraschallresonatoren eine ausreichende Güte aufweist. Hierfür wurden akustische Simulationen durchgeführt, die zu Optimierungen der Resonator-Güte, zur Erhöhung der Sensitivität und Robustheit gegenüber Störgeräuschen, zur Minimierung von Temperatureinflüssen, zur Optimierung der Ankopplung von Ultraschallgeber und Mikrofon an den Resonator, Festlegung des Materials und zur Optimierung der Geometrie des Resonators genutzt wurden.

Basierend auf dem mechanischen Design wurden erste Labormuster aufgebaut und auf Funktionstauglichkeit evaluiert. Zur Ansteuerung wurden hierbei zunächst die vorhandene Laborelektronik und eine Auswertung mittels PC gewählt. Nach Evaluierungen wurde das beste mechanische Design ausgewählt.

Es wurden insgesamt über 30 verschiedene Resonatoren mit unterschiedlichen Geometrien aufgebaut und charakterisiert, die sich in 4 verschiedene Typen aufgliedern: die beidseitig offene Zelle (ohne Buffer Volumen), der T-förmige Resonator, die sog. Hantelzelle (beidseitig offen mit Buffer-Volumen) und die einseitig geschlossene Pfeife (Abbildung 4). Alle Resonatortypen wurden auf Gütefaktor und Resonanzfrequenz untersucht. Ziel war dabei eine Resonanzfrequenz größer 4 kHz und eine Güte größer 15 zu erzielen.

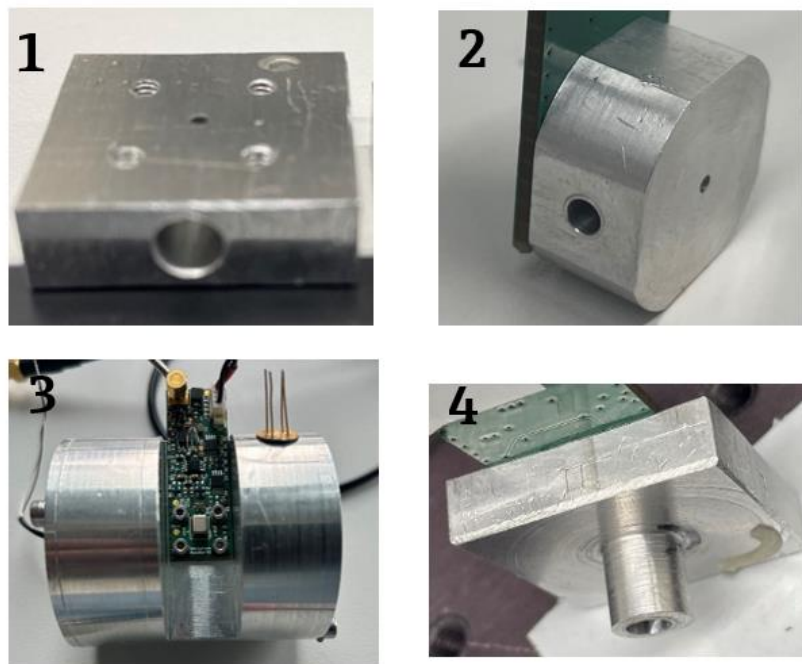


Abbildung 4: Untersuchtete Resonatortypen: beidseitig offen Pfeife (1), T-förmiger Resonator (2), Hantelzelle: beidseitig offen mit Puffer-Volumen (3), einseitig geschlossene Pfeife (4).

### III.1.4 Aufbau der ersten Labormuster

Ein erstes Labormuster wurde bereits für die Erstellung des Messkonzepts aufgebaut, um bestimmte Spezifikationen experimentell zu bestimmen. Im weiteren Projektverlauf wurde eine ganze Reihe an unterschiedlichen Sensorgeometrien realisiert, um das optimale Design zu ermitteln. Ein frühes Labormuster basierend auf einer beidseitig offenen Zelle, einer sog. Hantelzelle, ist in Abbildung 5

zusammen mit einer frühen Version der Elektronik für Ansteuerung und Signalverarbeitung gezeigt. Spätere Labormuster basierten auf einer einseitig offenen Pfeife wie in Abbildung 6 gezeigt, da sich hier Mikrofon und Lautsprecher einfacher platzieren ließen. Auch wurde die Pfeifenlänge weiter verkürzt, wodurch sich zwar die Sensitivität verringert, der Einfluss von Umgebungsgeräuschen sich jedoch aufgrund der höheren Resonanzfrequenz ebenfalls verringert. Die Position der akustischen Anregung, sowie Feuchte- und Temperatursensor wurde weiter optimiert und das optimale Puffer-Volumen bestimmt. Zum Schutz des Resonators vor Wasser und Staub wurde ein Sintermetall-Deckel für den Gasaustausch mit der Umgebung angebracht.

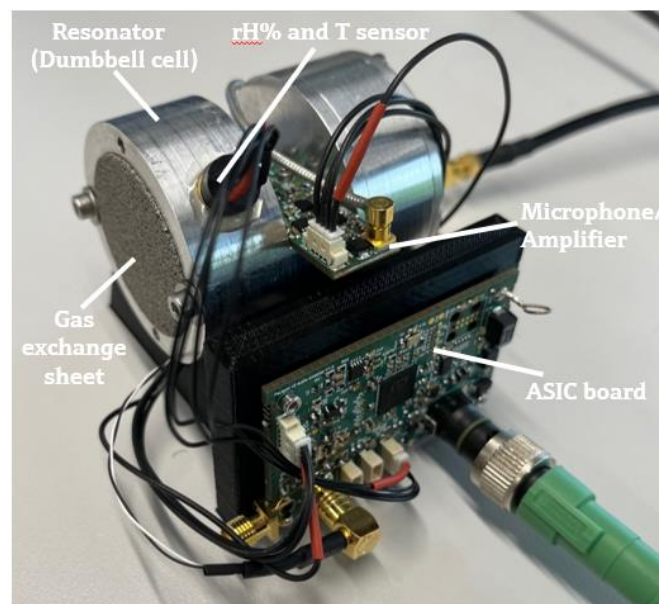


Abbildung 5 Frühes Labormuster basierend auf einer beidseitig offenen Pfeife („Hantelzelle“) mit einer frühen Version der Elektronik

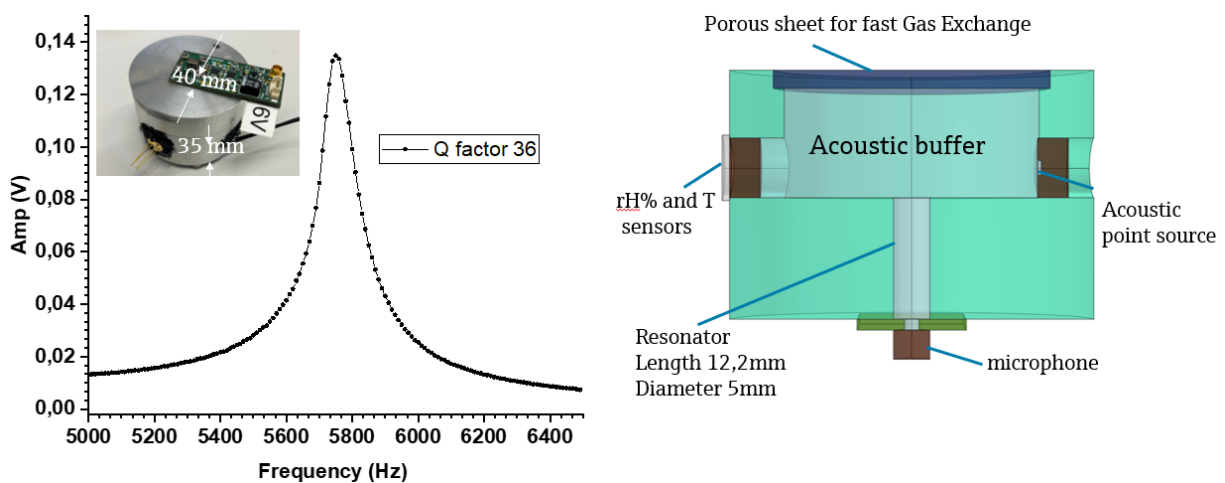


Abbildung 6 Labormuster mit einseitiger Pfeife (rechts und Bild links oben) mit der zugehörigen Resonanzkurve (links).

### III.1.5 Elektronikentwicklung

Die Elektronik beinhaltet einen Mikrofonvorverstärker, einen proprietären ASIC-Chip zur Signalanregung und Signalverarbeitung sowie Schnittstellen für die Auslesung der Referenzsensoren und für Datenkommunikation. Zusätzlich kann der von Projektpartner Fraunhofer IPM entwickelte thermische Leitfähigkeitssensor betrieben und ausgelesen, sowie Kalibrierfunktionen ausgeführt und Kalibrierdaten abgespeichert werden. Die finale Elektronik zur Ansteuerung des Sensors ist in Abbildung 7 gezeigt.

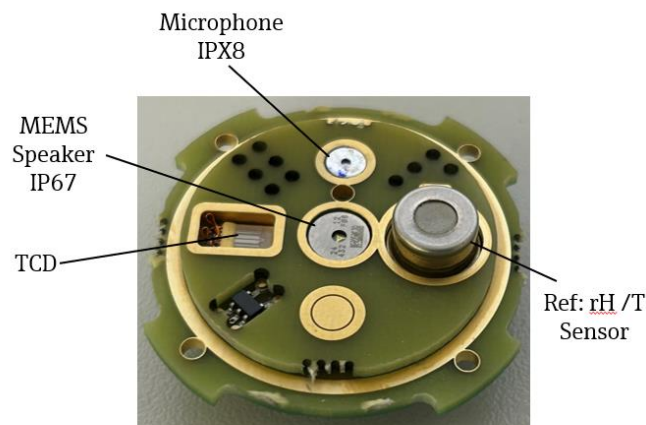


Abbildung 7: Elektronikplatine mit Mikrofon, Lautsprecher, TCD und Feuchtesensor

### III.1.6 Entwicklung der Auswertelgorithmen und der Betriebssoftware

Zur Konzentrationsbestimmung wird die Resonanzfrequenz des Ultraschallresonators bestimmt. Hierfür wird die Anregungsfrequenz schrittweise verändert, wobei während jedem Frequenzschritt eine von der Güte des Resonators abhängige Stabilisationszeit abgewartet werden muss. Die Resonanzfrequenz wird mit einem 9-Punkte quadratischen Fit auf dem aufgenommenen Resonanzspektrum (Abbildung 6 links) bestimmt. Aus der Resonanz wird die Schallgeschwindigkeit und daraus mithilfe der Kalibrierdaten die Wasserstoffkonzentration bestimmt. Umwelteinflüsse wie Feuchte und Temperatur werden ebenfalls durch den Algorithmus kompensiert, so dass die komplette Datenerfassung, Signalverarbeitung und Kalibrierung auf dem ASIC stattfinden kann. Das Schema der Signalverarbeitung auf dem ASIC ist in Abbildung 8 gezeigt.

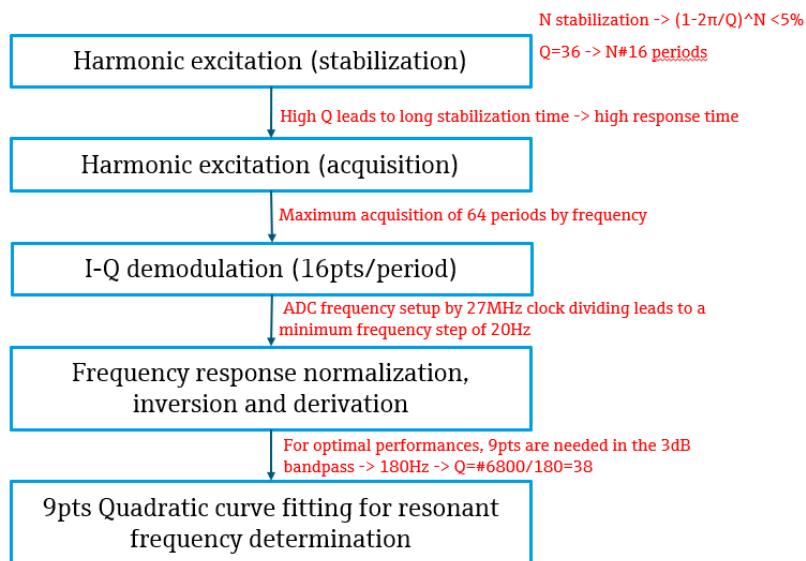


Abbildung 8: Schema der Signalverarbeitung auf dem ASIC

### III.1.7 Aufbau der Funktionsmuster

Das finale Funktionsmuster ist in Abbildung 9 abgebildet. Resonator und Elektronik (links im Bild) kann in ein bereits vorhandenes Gehäuse mit Display eingebracht werden. Das Funktionsmuster wurde anschließend im Labor umfangreich evaluiert.



Abbildung 9: Finales Funktionsmuster. Links ist der Resonator mit Elektronik abgebildet. Der komplette Sensor wird in das Gehäuse (rechts) eingebracht.

### III.1.8 Laborevaluation

Zur Bestimmung von Genauigkeit, Ansprechzeit und Linearität, wurde der Sensor in eine Zelle eingebracht, in die mithilfe eines Gasmischers verschiedene H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Stickstoff eingebracht werden kann. Die Messergebnisse bei verschiedenen H<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 0 und 1.8 % sind in Abbildung 10 gezeigt. Hier wurde in trockenem Stickstoff und bei Raumtemperatur eine Genauigkeit von 500 ppm und eine Linearität von besser 2 % ermittelt.

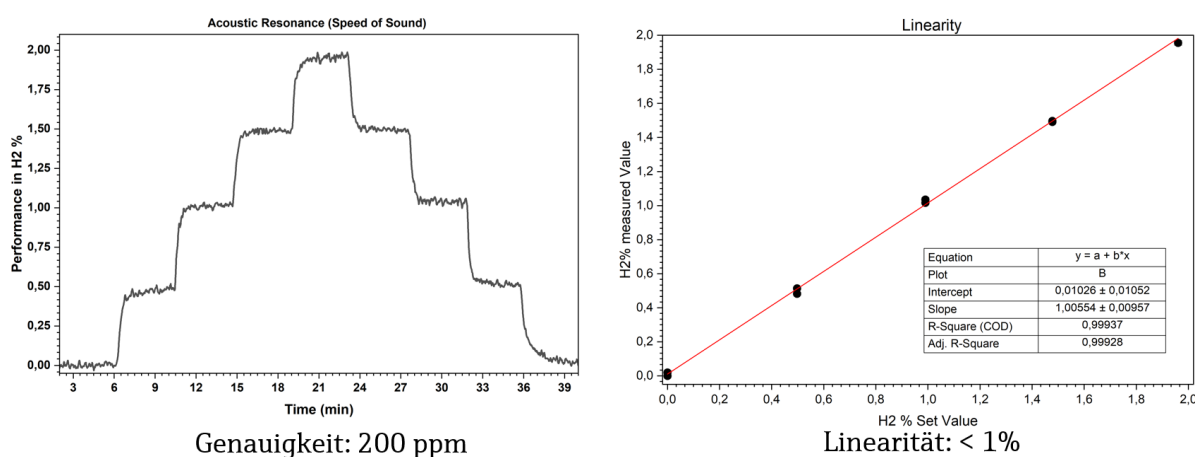


Abbildung 10: Labormessung der H<sub>2</sub>-Konzentration in N<sub>2</sub> (als Trägergas) mit akustischem Resonator.

Zur Verifizierung von Temperatur- und Feuchtekompensation wurde der akustische Resonator zur Messung der Schallgeschwindigkeit bei Temperaturen bis zu 60 °C und variierenden Luftfeuchten von 10–90 % getestet und charakterisiert. Eine Messung bei 60 °C, variierender Feuchte zwischen 10 und 90 % rH (entspricht 2 % bis 21.5% absoluter Feuchte) und 0% H<sub>2</sub> ist in Abbildung 11 gezeigt. Über den kompletten Feuchtebereich beträgt die verbleibende Genauigkeit nach Kompensation der Feuchte immer noch 0.16%, und liegt daher noch in den Spezifikationen von besser 0.2%. Diese Nachweisgenauigkeit hängt in erster Linie von der Genauigkeit des Feuchtesensors ab, der zur Kompensation der Resonanzfrequenz des akustischen Resonators verwendet wird. Dessen spezifizierte Genauigkeit nimmt bei Temperaturen über 50 °C von 1.8%rH auf 5%rH ab. In Abbildung 12 ist die gleiche Messung bei 43 °C gezeigt. Hier ist die Genauigkeit über den kompletten Feuchtebereich mit 0.06% H<sub>2</sub> fast einen Faktor drei besser, was von der höheren Genauigkeit des Feuchtesensors in diesem Temperaturbereich herrührt. Die Genauigkeit der Messung kann daher mit einer verbesserten Feuchtekompensation auch über einen weiteren Temperaturbereich noch weiter gesteigert werden.

Gefördert durch:

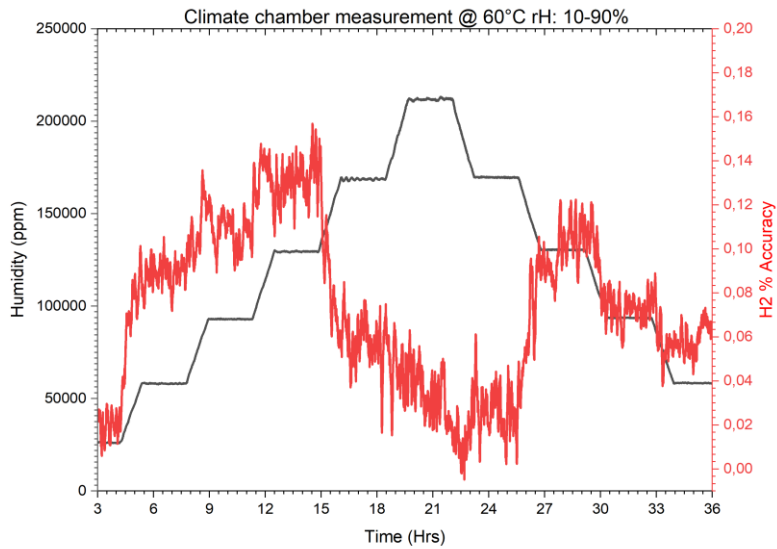


Abbildung 11: Charakterisierung des Leckagesensors in der Klimakammer: Messung mit Nullgas bei 60°C und relativen Feuchten zwischen 10% und 90%.

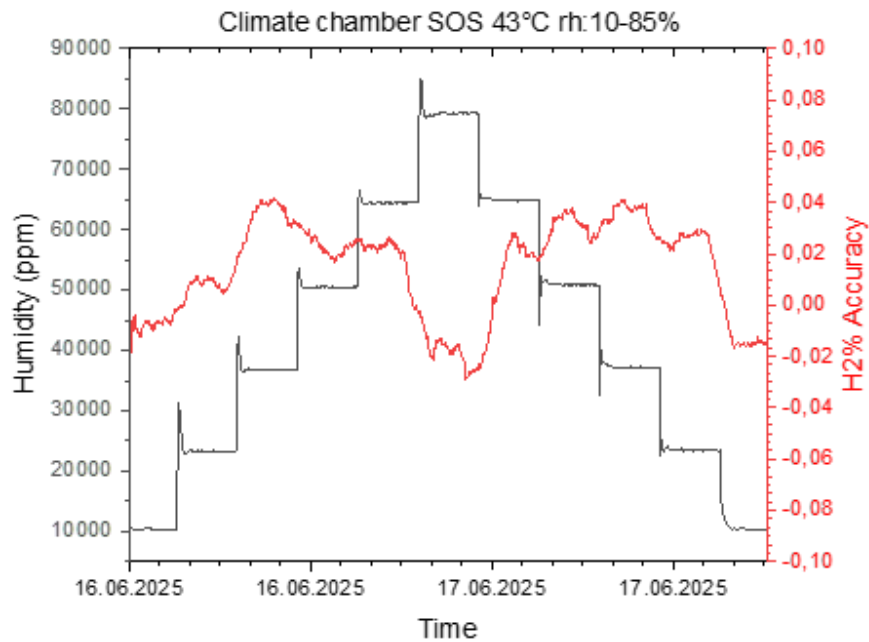


Abbildung 12: Charakterisierung des Leckagesensors in der Klimakammer: Messung mit Nullgas bei 43°C und relativen Feuchten zwischen 10% und 85%.

Ein Versuchsaufbau wurde entwickelt, um Wasserstoffleckagen unter Laborbedingungen zu simulieren. Abbildung 13 zeigt die gemessenen Wasserstoffkonzentration. Das Testgas wurde aus Sicherheitsgründen mithilfe eines Massendurchflussreglers mit Stickstoff als Trägergas erzeugt (Durchflussrate 1 l/min). Das Austreten auch kleiner Wasserstoffflüsse und Konzentrationen konnte zuverlässig detektiert werden. Auch die Ortung von Leckagen war auf diese Weise möglich.

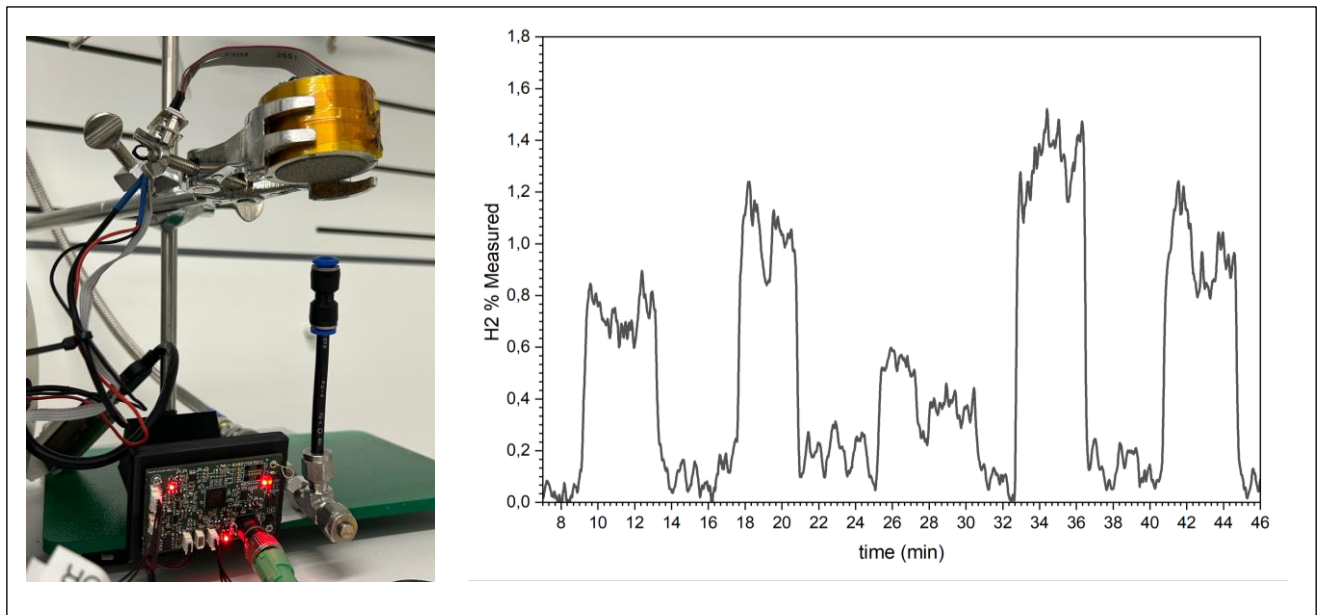


Abbildung 13: Versuchsaufbau der Leckagemessung. Je nach Typ (EN60079-29) liegt die Alarmschwelle z.B. bei 20% der unteren Explosionsgrenze (UEG) – was bei H<sub>2</sub> 0.8 vol% entspricht.

### III.2 Ferndetektion von NH<sub>3</sub> mit einer aktiven hyperspektralen Kamera

Ziel war die Entwicklung eines kamerabasierten Ferndetektionssystems für NH<sub>3</sub>. Dabei wird mit einem Interbandkaskadenlaser einer spezifischen Wellenlänge die Szenerie beleuchtet und das rückgestreute Laserlicht mit einer IR-Kamera aufgenommen. Da in Anwesenheit von NH<sub>3</sub> ein Teil des Laserlichts absorbiert wird, kann durch Abstimmung der Wellenlänge des Lasers so die NH<sub>3</sub> Gaswolke sichtbar gemacht werden (Abbildung 14).

- Aktiver Optical-Gas-Imaging (OGI) Ansatz
- Beleuchtung der Scene mit MIR-Laser: 2928 nm
- NH<sub>3</sub> absorbiert einen Teil der Laserstrahlung
- IR-Kamera erzeugt 2D Bilder der Scene
- Konzentrationsbestimmung über Bildvergleich mit und ohne Absorption

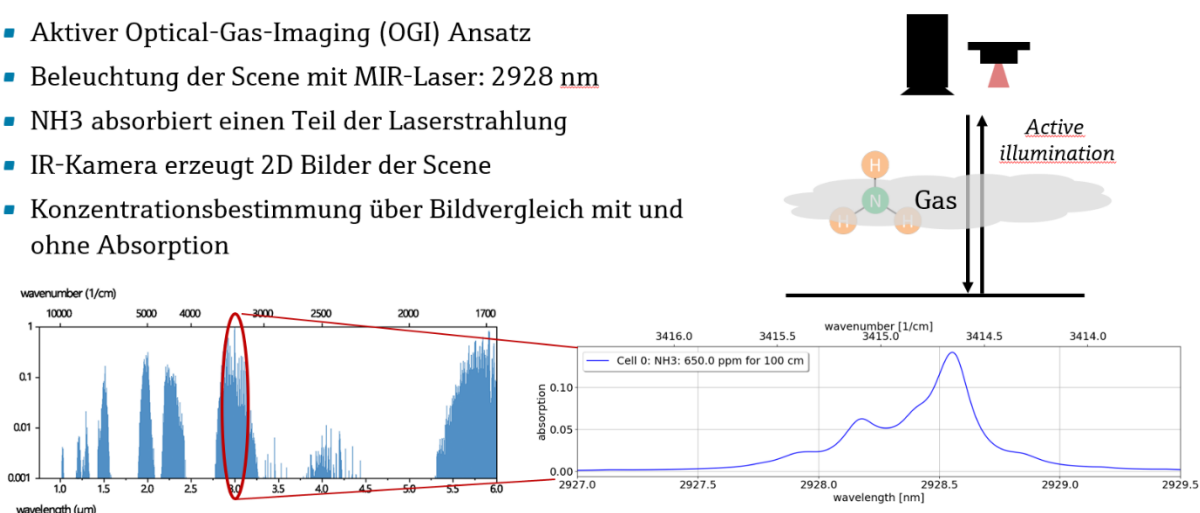


Abbildung 14: Prinzip der NH<sub>3</sub>-Gaskamera (oben) und die ausgewählte NH<sub>3</sub> Absorptionslinie (unten).

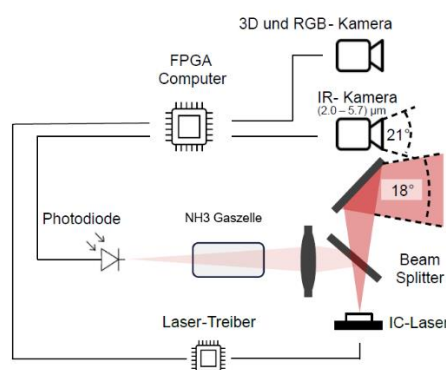
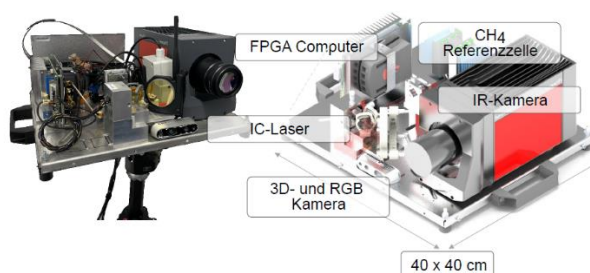


Abbildung 15: Foto und schematische Darstellung der aktiven Gaskamera.

Auf dieser Basis wurde hierfür ein Funktionsmuster des kamerabasierten Messsystems für CH<sub>4</sub>, welches bei E+H bereits vorhanden war, für die Anwendung der NH<sub>3</sub> Detektion umgerüstet. Die Umrüstung beinhaltet die Auswahl eines geeigneten spektralen Messbereichs, eines geeigneten Lasers (MIR-Laser bei 2928 nm) sowie die Auswahl passender Optikelemente. Ein Foto und die schematische Funktionsweise sind in Abbildung 15 gezeigt.

Zum Betrieb wurde ein Auswertalgorithmus programmiert. Mit dem System lassen sich somit auch die Flussraten von Leckagen bestimmen. NH<sub>3</sub>-Vorkommen können damit prinzipiell in der Atmosphäre über eine Entfernung von einigen Metern gemessen, bildlich in räumlichen Bezug zur Umgebung dargestellt, sowie die Konzentrationen bestimmt werden. Während des Projekts konnten aus Sicherheitsgründen keine realen Leckagen im Raum erzeugt werden. Stattdessen wurde ein proof-of-concept anhand einer Messung durch eine verschlossene, mit NH<sub>3</sub> gefüllte Gaszelle durchgeführt.

### III.3 Bestimmung der H<sub>2</sub>-Qualität und Detektion von Fremdgasen

Ziel des Arbeitspakets war die Entwicklung verschiedener Sensoren für die Reinheitsüberwachung von Wasserstoff. Dies umfasst auf Photoakustik basierenden Messsysteme für CO in H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>. Darüber hinaus wurde ein Sensor zur Messung von N<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> entwickelt, der auf der Messung der Schallgeschwindigkeit beruht.

#### III.3.1 Detektion von Fremdgasen

##### III.3.1.1 Spezifikation der Anforderungen an Messsysteme für die Analyse von Verunreinigungen in H<sub>2</sub>

Die Spezifikationen für das Photoakustik-Messsystem wurden basierend auf der Norm ISO 14687, die die jeweiligen maximal zusätzlichen Konzentrationen vorgibt und der Norm ISO19880-8:2019, die Vorgaben zu Qualitätsmessungen enthält, erstellt. Die Anforderungen aus den Normen benennen Grenzwerte für Kohlenmonoxid (200 ppb), Feuchte (5 ppm) und Ammoniak (100 ppb), die nicht überschritten werden dürfen. Daraus resultieren geforderte Genauigkeiten von 20 ppb CO, 500 ppb Feuchte und 10 ppb Ammoniak. Darüber hinaus sollte das Sensorkonzept geeignet für die Verwendung in explosiven Bereichen sein und das Samplevolumen minimiert werden. Die Funktionsweise der photoakustischen Gasmessung ist in Abbildung 16 gezeigt. Ein in der Wellenlänge abstimmbarer Laser wird derart in der Wellenlänge moduliert, dass er periodisch von dem Zielgas absorbiert wird. Durch die Anregung des Zielmoleküls wird das Gas erwärmt und es breitet sich eine akustische Welle aus, die mit einem Mikrophon detektiert werden kann. Die Sensitivität kann deutlich erhöht werden, indem das Samplegas in einen akustischen Resonator eingebracht wird, wodurch das akustische Signal verstärkt wird. Um diesen Effekt zu maximieren, muss die akustische Zelle bestimmte Designkriterien erfüllen.

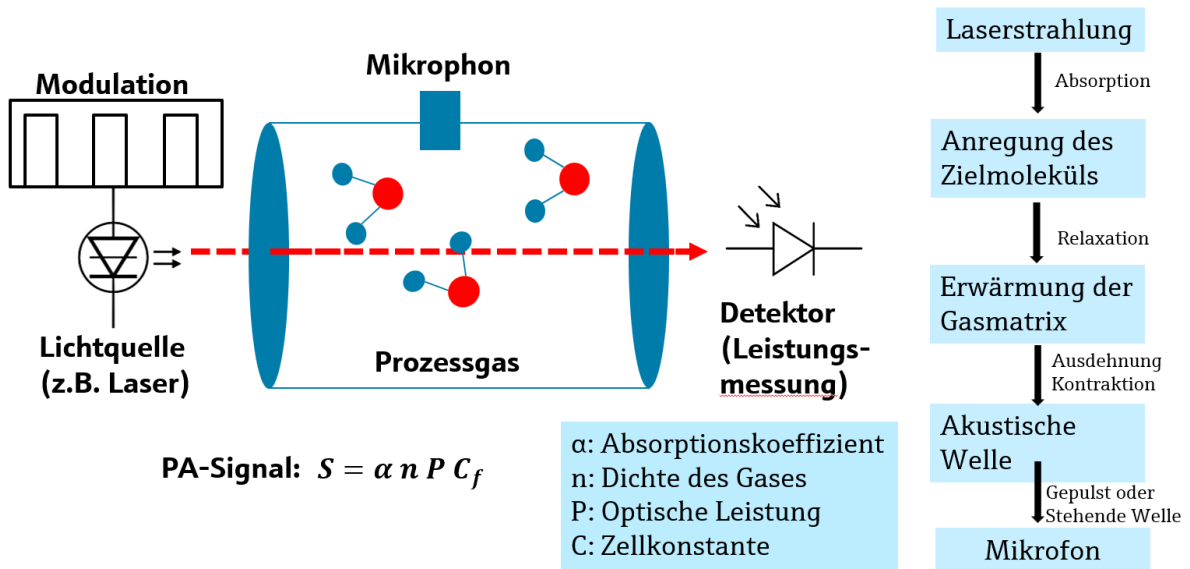


Abbildung 16: Photoakustisches Messprinzip für infrarotaktive Gase.

### III.3.1.2 Optik und Mechanik-Design

Zur Optimierung der Zellkonstante und damit der Sensitivität des Sensors wurden akustische Simulationen durchgeführt. Die berechnete Güte und Zellkonstante einer beidseitig offenen Pfeife ist in Abbildung 17 gezeigt. Die Zellkonstante ist ein Faktor der linear mit der Sensitivität des Systems skaliert und ist umso größer, je kleiner der Zellradius ist. Die Resonatorgüte weist hingegen ein Maximum auf, das von der Länge des Resonators abhängt. Für größere Pfeifenradien dominieren Leistungsverluste aus den offenen Enden der Pfeife, bei kleineren Radien dominieren Leistungsverluste durch Wechselwirkung mit der Pfeifenwand. Beide Größen hängen von der Gasmatrix im Resonator ab und unterscheiden sich je nachdem ob sich Wasserstoff oder Luft im Resonator befindet. Generell ist die Güte, als auch die Zellkonstante aufgrund verschiedener thermischer Eigenschaften für Wasserstoff geringer als für Luft.

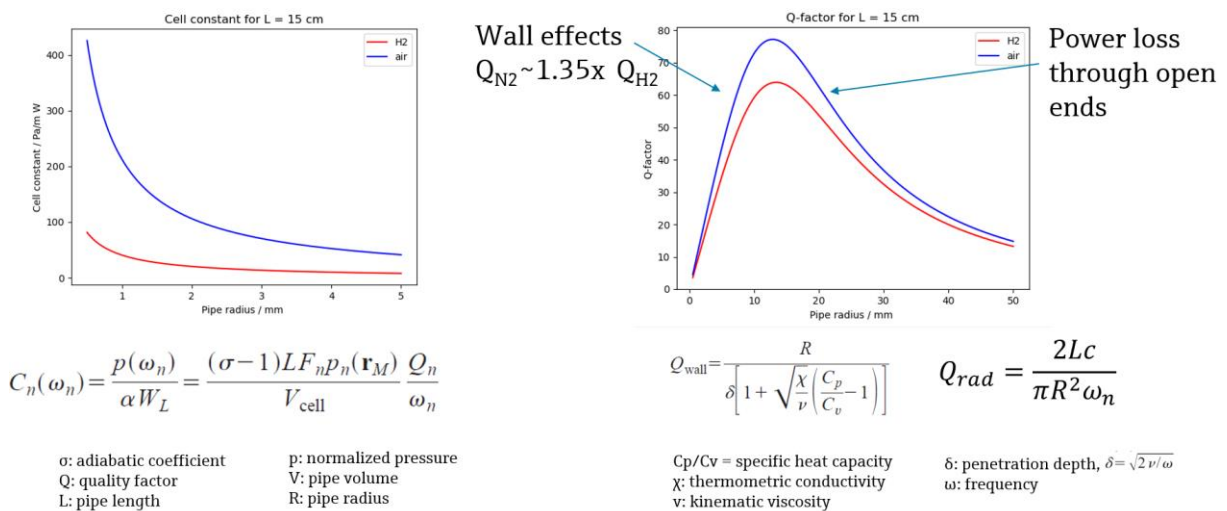


Abbildung 17: Zellkonstante (links) und Gütefaktor (rechts) des akustischen Resonators in Abhängigkeit des Pfeifenradius. Während die Güte ein Maximum aufweist, nimmt die Zellkonstante mit abnehmendem Radius zu.

Basierend auf verschiedenen Simulationen wurde ein Resonator mit beidseitig offenen Enden designt, wie in Abbildung 18 gezeigt. Um der Schallwelle ein offenes Pfeifenende in einem geschlossenen Gasvolumen „vorzutäuschen“, sind Puffervolumen an beiden Seiten notwendig. Diese verhindern auch ein Anschwingen des Resonators aufgrund von Fensterabsorptionen. Der Laser wird über einen Strahlteiler in die Zelle eingekoppelt. Ein Teil des Laserlichts wird zur Stabilisierung der Wellenlänge durch eine mit dem Zielgas gefüllte Referenzzelle auf einen Detektor geführt. Der durch die Akustikzelle transmittierte Teil wird auf einen Detektor zur Messung der transmittierten Leistung geführt, da die Signalgröße von der eingestrahlichten Leistung abhängt.

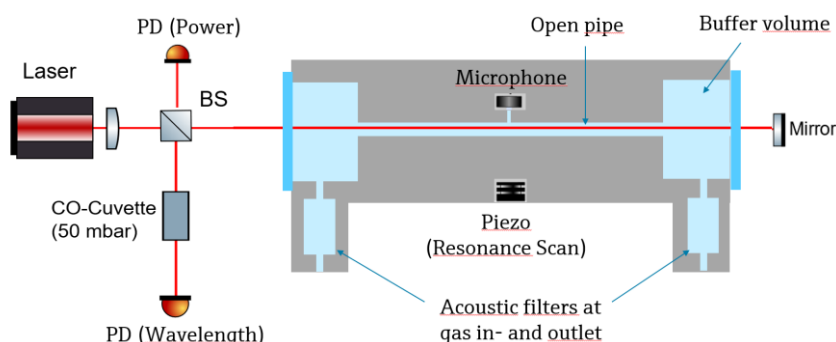


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des Sensors mit einem beidseitig offenen Resonator.

In Abbildung 19 links ist die Optikplattform dargestellt, die jeweils einen Laser für die CO oder NH<sub>3</sub> Messung und einen für die H<sub>2</sub>O Messung beinhaltet, sowie eine Referenzzelle, die mit beiden Gasen gefüllt ist. Die Referenzzelle wird zur Wellenlängenstabilisierung der Laser verwendet. Über der Optikplattform ist die Elektronik zum Ansteuern der Laser, Auslesen der Detektoren und des Mikrophons und Signalauswertung angebracht (rechts). Mit den auf der Optikplattform angebrachten, justierbaren Spiegelhaltern und dem Beamsplitter werden beide Laserstrahlen überlagert und in die Photoakustikzelle eingekoppelt. Abbildung 19 zeigt das Design des kompletten Sensors. Die Photoakustikzelle ist von unten an die Optikplattform angeschraubt.

### III.3.1.3 Aufbau der Labormuster

Mit den Ergebnissen aus den vorhergehenden Untersuchungen wurde ein erstes Labormuster aufgebaut und zunächst mit Laborelektronik im Labor charakterisiert (Abbildung 20).

In einer ersten Evaluierung wurde unter anderem die Abhängigkeit des Rauschens des Mikrofon, das durch den Gasfluss entsteht, untersucht und durch passende akustische Filter minimiert. Des Weiteren wurde das akustische Spektrum der Photoakustikzelle sowohl bei mechanischer als auch bei optischer Anregung charakterisiert. Das Funktionsmuster erfüllt mit einer 3-Sigma-Auflösung von 12 ppb Kohlenmonoxid und 50 ppb H<sub>2</sub>O bei einer Integrationszeit am Lock-In-Verstärker von 5 Sekunden die erforderliche Genauigkeit gemäß ISO 14687:2019.

Gefördert durch:

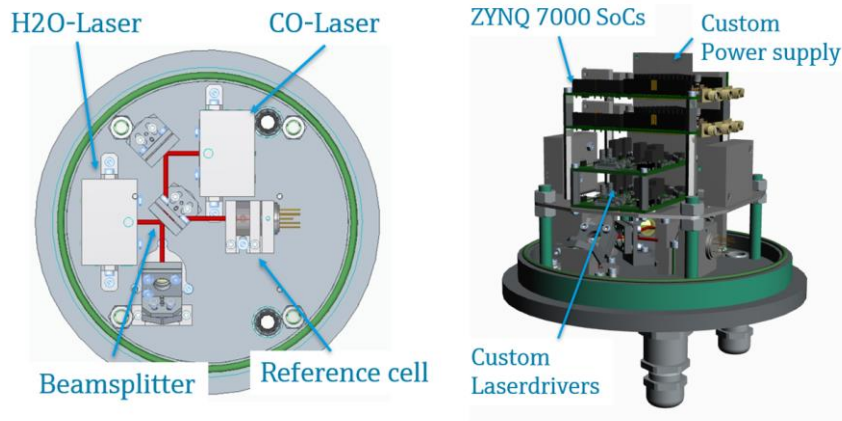


Abbildung 19: Optikplattform des ersten Labormusters. Sie beinhaltet einen Laser zur Messung von CO und einen Laser zur Messung von H<sub>2</sub>O (links). Über der Optikplattform befindet sich die Elektronik zum Ansteuern der Laser und Datenverarbeitung (rechts).

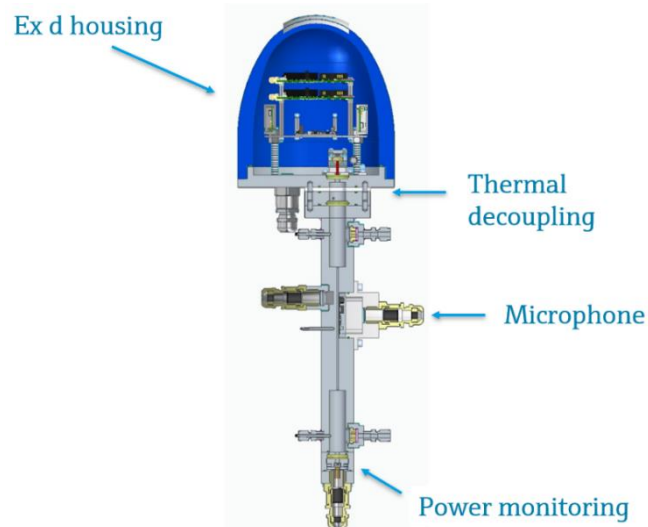


Abbildung 20: Erstes Labormuster des photoakustischen CO-Messgerätes. Ein Muster des Gerätes wurde auf dem TransHyDE-Gemeinschaftsstand der Hannover Messe 2023 ausgestellt.

#### III.3.1.4 Elektronikentwicklung

Die Elektronikentwicklung umfasste die Lasermodulation und Ansteuerung, die Lasertemperatursteuerung, das Auslesen des Detektorsignals zur Wellenlängenstabilisierung des Lasers, das Auslesen der Mikrophonsignale und Verarbeitung mittels (digitalen) Lock-in Verstärker, das Ansteuerung eines Ultraschallerzeugers zur akustischen Resonanzbestimmung, das Einlesen von Druck und Temperatur zur Konzentrationsbestimmung, die Signalverarbeitung sowie das Speichern von Kalibrierdaten und das Ausgeben der Messsignale.

#### III.3.1.5 Software und Signalverarbeitung

Die Software beinhaltet eine Kette verschiedener Signalverarbeitungsschritte:

- Wellenlängenstabilisierung der Laser auf Absorptionslinie des Zielgases in einer Referenzgaszelle.
- Die Messung der Resonanzfrequenz des akustischen Resonators mithilfe einer mechanischen Anregung ist notwendig, um Schwankungen aufgrund von veränderten Umgebungsbedingungen zu kompensieren. Hier können Temperatur und Gaszusammensetzung die Resonanz beeinflussen, was falsche Konzentrationswerte zur Folge hätte.
- Modulation des Lasers, um den akustischen Resonator durch Absorption des Zielgases anzuregen
- Die Bestimmung der Amplitude der akustischen Schwingung mithilfe eines FPGA basierten Software-Lock-in Verstärkers.
- Die Berechnung des Konzentrationswertes aus den gemessenen Schall-Amplituden unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionslinien, sowie gespeicherter Kalibrierdaten.

### III.3.1.6 Aufbau der Funktionsmuster

Es wurde ein weiteres Funktionsmuster mit den Ergebnissen aus der Elektronikentwicklung, Einbeziehung der entwickelten Software und mechanischen Optimierungen aufgebaut (siehe Abbildung 21). Um eine spätere ATEX-Zulassung zu erleichtern, wurde das System in eine ExD-Box eingebaut. Eine Photo des finalen Funktionsmusters ist in Abbildung 22 zu sehen. Der Sensor ist mit zwei Messkanälen ausgestattet und kann wahlweise mit CO und H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O ausgestattet werden.

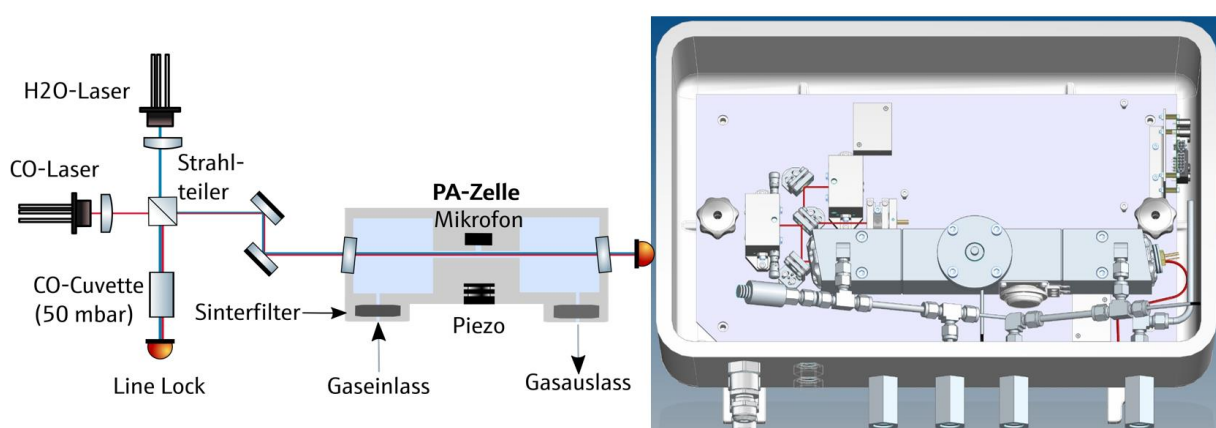


Abbildung 21: Schema des photoakustischen Messsystems (links) und 3D-Modell des Systems eingebaut in ein explosionsssicheres Gehäuse (ATEX) für den Feldtest

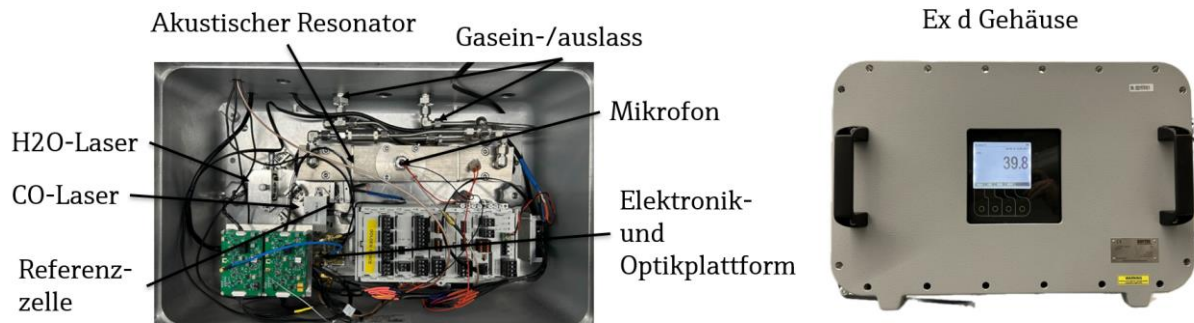


Abbildung 22: Photo des Funktionsmusters mit offenem Deckel (links) und geschlossen mit Display (rechts)

### III.3.1.7 Laborevaluation und Sensorcharakterisierung

Im Labor wurden die Komponenten auf Funktion und Eignung getestet. Es wurde eine Evaluierung der Sensoren durchgeführt, die Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Querempfindlichkeiten und Umwelteinflüsse beinhaltet. Insgesamt wurden mehrere Optimierungs-Iterationen durchgeführt die jeweils aus Test, Evaluierung und Optimierung der Hardware bestanden.

In

#### CO:

- Nachweisgrenze ( $3\sigma$ ): 8 ppb @ 10 s int. Zeit
- Standardlinearitätsfehler: 2 %
- Wiederholbarkeitsfehler: 6 ppb
- Normalisierte rauschäquivalente Absorption: (NNEA):  $3 \cdot 10^{-9}$  W/(cm $\cdot\sqrt{\text{Hz}}$ )

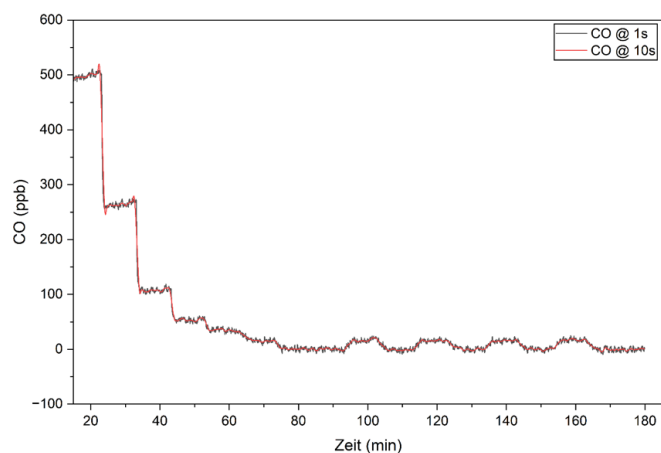


Abbildung 23 ist eine Messung von CO in H<sub>2</sub> mit verschiedenen Werten zwischen 500ppb und 0 ppb gezeigt. Mit einer Integrationszeit von 10 s konnte eine 3-sigma Nachweisgrenze von 8 ppb erzielt werden. Die Wiederholbarkeit konnte zu 6 ppb und die Linearität zu besser 2 % bestimmt werden (Abbildung 24).

**CO:**

- Nachweisgrenze ( $3\sigma$ ): 8 ppb @ 10 s int. Zeit
- Standardlinearitätsfehler: 2 %
- Wiederholbarkeitsfehler: 6 ppb
- Normalisierte rauschäquivalente Absorption: (NNEA):  $3 \cdot 10^{-9}$  W/(cm $\cdot\sqrt{\text{Hz}}$ )

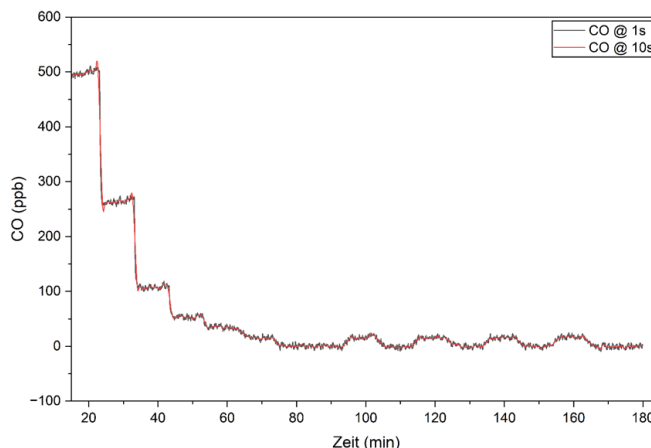


Abbildung 23: CO-Testmessung. CO-Stufen bis 650 ppb. Die Nachweisgrenze liegt hier bei rund 6 ppb bei 10s Integrationszeit.

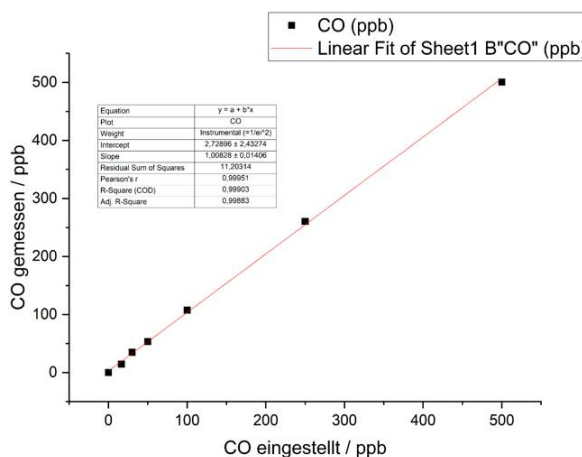
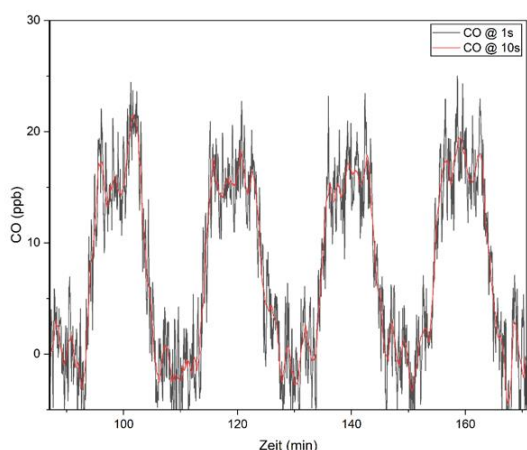


Abbildung 24: Wiederholbarkeit(links) und Linearität (rechts) der CO in H<sub>2</sub> Messung

Die Nachweisgrenze von Feuchte in H<sub>2</sub> konnte mit einer Integrationszeit von 10s zu 80 ppb bestimmt werden (Abbildung 25). Die Messung wurde mit einem Kalibriergas (10 ppm H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>) durchgeführt. Kleine Konzentrationen waren schwierig zu realisieren und es waren lange Spülzeiten notwendig, um Restfeuchte aus dem System zu entfernen.

**H2O:**

- Nachweisgrenze ( $3\sigma$ ): 80 ppb @ 10 s int. Zeit
- Standardlinearitätsfehler: 2 %
- Wiederholbarkeitsfehler: 50 ppb
- Normalisierte rauschäquivalente Absorption: (NNEA):  $1 \cdot 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}})$

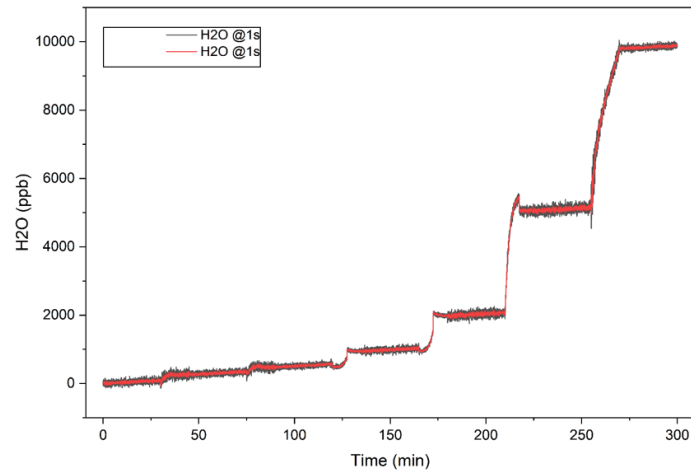


Abbildung 25: Feuchtemessung zwischen 10 ppm und trockenem H<sub>2</sub>.

### III.3.2 Bestimmung des H<sub>2</sub>-Anteils in H<sub>2</sub>-Erdgasgemischen

Für die Entwicklung eines Messsystems zur Bestimmung des H<sub>2</sub>-Anteils in H<sub>2</sub>-Erdgasgemischen, wurde ursprünglich der Ansatz gewählt, durch Messung des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Erdgas dessen Schallgeschwindigkeit zu bestimmen. Abweichungen von diesem Wert sollten dann auf die Anwesenheit von Wasserstoff zurückzuführen sein. Durch Simulationen und erste Versuche konnte aber gezeigt werden, dass die starke Variation der Zusammensetzung von Erdgas eine zuverlässige Messung von H<sub>2</sub> in Erdgas mit diesem Ansatz unmöglich macht.

Im Projektverlauf hat sich jedoch herausgestellt, dass es möglich ist, über eine korrelative Messmethode auch in stark schwankenden Erdgasgemischen eine zuverlässige H<sub>2</sub> Bestimmung zu ermöglichen. Daher wurde eine neue Herangehensweise auf Basis eines MEMS-Chip (Micro Electro-Mechanical System) gewählt, der bereits in der E+H-Gruppe verfügbar war.

Zunächst wurde ein Lastenhefte erstellt, welches die Anforderungen der Projektpartner RMA und Thüga berücksichtigte. Insbesondere werden hier die wesentlichen Spezifikationen ermittelt. In Erdgasen sind unterschiedliche Anteile verschiedener Kohlenwasserstoffe enthalten in deren Grenzen die Spezifikation eingehalten werden soll (siehe auch Beispiele in Abbildung 26).

- Temperatur: -20°C ... +60°C
- Druck: bis 8 bar
- CH<sub>4</sub>: 74-100%
- C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: 0-10%
- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: 0-4%
- C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: 0-1%
- N<sub>2</sub>: 0-8%
- CO<sub>2</sub>: 0-5%
- H<sub>2</sub>: 0-30%

Definiert wurden auch Schnittstellen und Protokolle für das industrielle Umfeld.

Sind die physikalischen Parameter eines Gasgemisches wie Dichte, Viskosität, thermische Leitfähigkeit, Temperatur und Druck bekannt, so lassen sich bei Kenntnis der Gaskomponenten innerhalb bestimmter Grenzen deren Konzentrationen bestimmen. Konkret bedeutet das, dass bei einem Gemisch aus H<sub>2</sub> und Erdgas die H<sub>2</sub>-Konzentration hinreichend genau bestimmt werden kann, wenn das Erdgas, welches ja je nach Herkunft und Qualität aus verschiedenen Komponenten besteht, in seiner generellen Zusammensetzung bekannt ist (korrelatives Messverfahren). Abbildung 26 zeigt die Bestandteile verschiedener Sorten Erdgas. Bleiben die Gaszusammensetzungen innerhalb relativ weit gesetzter Grenzwerte, kann mit dieser Methode eine ausreichende Genauigkeit von ca. +/- 0.5 vol% H<sub>2</sub> erreicht werden (siehe Abbildung 28).

### Gasgemische für Labormessungen:

Gas	NG1	NG2	NG7	H1NG	H20NG	H10
methane	92.7231	85.0962	84.427	91.798	74.1084	89.94
ethane	4.172	9.00	5.03	4.127	3.351	0.00
propane	0.823	1.519	1.99	0.815	0.661	0.00
n-butane	0.1387	0.2095	0.00	0.137	0.1113	0.00
i-butane	0.1184	0.146	0.513	0.1173	0.0953	0.00
n-pentane	0.0238	0.0421	0.00	0.0255	0.0207	0.00
i-pentane	0.0318	0.0424	0.00	0.0338	0.0285	0.00
hexane	0.0202	0.0468	0.00	0.0214	0.0178	0.00
nitrogen	1.295	2.472	4.03	1.281	1.041	0.00
CO <sub>2</sub>	0.654	1.426	4.01	0.646	0.525	0.00
hydrogen	0.00	0.00	0.00	0.998	20.040	10.06
helium	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
argon	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Abbildung 26: Verschiedene „Erdgassorten“ und ihre Zusammensetzungen. In Labormessungen wurden sie als Matrix für ein H<sub>2</sub>-Erdgasgemisch zugrunde gelegt.

Gemessen, bzw. bestimmt werden mit dem monolithisch aufgebauten, Multisensor-MEMS im Medium (Erdgas/H<sub>2</sub>-Gemisch) die Resonanzfrequenz eines mikromechanischen Schwingers, der entsprechende Q-Faktor, sowie Widerstände, Spannungen und Ströme verschiedener sensorischer Strukturen. Zusammen mit den Daten einer (nicht integrierten) Druckmessung lassen sich hieraus Dichte, Viskosität, thermische Leitfähigkeit und Temperatur bestimmen. Mit Kenntnis dieser Größen, lassen sich dann der H<sub>2</sub>-Anteil, der Anteil von Inertgasen, der Anteil brennbarer Gase, der Wobbe-Index sowie der Brennwert bestimmen.

Unter Verwendung eines MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) wurde das Mechanik- und Elektronik Konzept entwickelt sowie erste Labormuster aufgebaut und evaluiert. Auf Basis der daraus gewonnenen Erfahrungen wurde die Betriebselektronik und die Signalverarbeitung entwickelt, die dann im Aufbau des Funktionsmusters integriert wurden (siehe Abbildung 27).

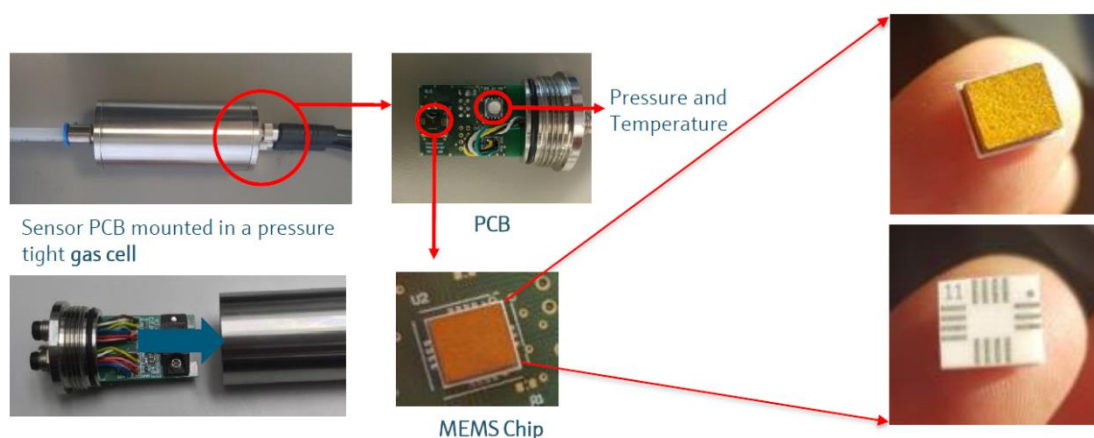


Abbildung 27: Funktionsmuster des MEMS-basierten Systems zur Messung von H<sub>2</sub> in Erdgas. Oben in der Mitte ist der zusätzliche aufgebrachte (temperaturkompensierte) Drucksensor auf der Elektronikplatine zu sehen. Diese wird in das metallische, gasdichte Gehäuse (unten links und oben links) geschoben.

### Messfehler H<sub>2</sub>-Anteil

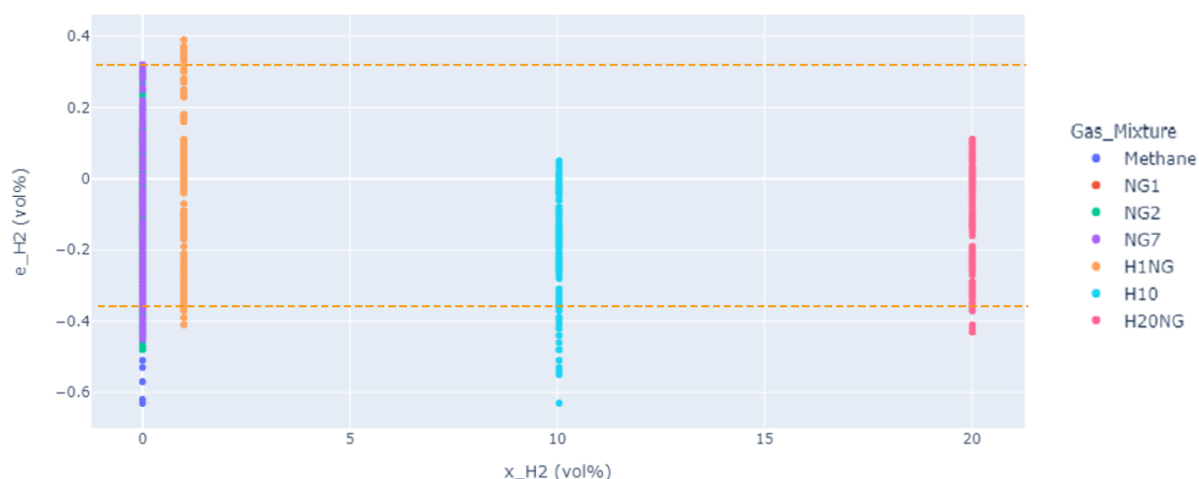


Abbildung 28: Testmessungen des MEMS-basierten Funktionsmusters. Es wurde der H<sub>2</sub>-Gehalt in unterschiedlichen Erdgasqualitäten und reinem Methan bestimmt. Zum Teil liegen die Messpunkte verschiedener Messungen übereinander.

Mit diesem System wurde der H<sub>2</sub>-Gehalt in unterschiedlichen Erdgasqualitäten gemessen. Abbildung 26 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der getesteten Erdgasqualitäten. Abbildung 28 zeigt den jeweiligen Messfehler, der innerhalb der jeweiligen Anforderungen liegt.

### III.3.3 Entwicklung eines kompakten spezifischen H<sub>2</sub> Sensors basierend auf Ramanstreuung

Zusammen mit dem Fraunhofer-IPM wurde ein kompakter und spezifischer H<sub>2</sub>-Sensor entwickelt, der keine Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen aufweist. Hierfür wurde ausgenutzt, dass H<sub>2</sub> eine Raman-Emission aufweist, die spektral sehr gut von denen anderer Gase isoliert ist. Dadurch war es möglich auf ein Spektrometer zu verzichten, wodurch ein im Vergleich zu konventionellen Ramanspektrometern kostengünstiges und kompaktes Messkonzept realisiert werden konnte.

Hierfür wurde zunächst ein Lastenheft, wiederum unter Berücksichtigung der Anforderungen der Projektpartner RMA und Thüga erarbeitet. Dabei werden sowohl Anwendungen im Bereich Leckage als auch die Bestimmung der H<sub>2</sub>-Konzentration in Erdgasgemischen betrachtet. Insbesondere werden hier die wesentlichen Spezifikationen ermittelt:

*Tabelle 1: Geplante Spezifikationen eines Raman-basierten H<sub>2</sub>-Messgerätes.*

Messbereich	0...100 Vol.-%
Messgenauigkeit	+/- 1%
Ansprechzeit	Im Sekundenbereich
Schnittstelle	Analogausgang 4-20mA, serielle Schnittstelle RS232
Stromversorgung	24 V DC
Umgebungstemperatur	10...50 °C, rel. Luftfeuchte 0...95 % bei 20 °C
Gasanschluss	DIN40KF
Kostenbereich	Niedrig 4-stelliger Euro-Bereich
Sicherheit	ATEX-fähig, Laserleistung < 35mW
Druckbereich	Je nach Anwendung: atmosphärisch bis 200bar

Mithilfe von Simulationen wurden verschiedene wellenlängenselektive Elemente wie Transmissions- oder Reflexionsgitter und verschiedene Filterelemente bezüglich ihrer Eignung untersucht und entsprechend ausgewählt. Insbesondere wegen des Explosionsschutzes ist die Laserleistung limitiert (35 mW). Deshalb musste ein besonderer Fokus auf die Effektivität der Sammeloptik gelegt werden. Mit den Ergebnissen dieser Simulationen wurden alle Komponenten ausgewählt, die zum Aufbau des Labormusters notwendig waren.

Mit diesen Ergebnissen wurde ein erstes Labormuster bei Projektpartner Fraunhofer IPM aufgebaut und zunächst mit Laborelektronik evaluiert. Auf diese Weise konnten aus den Funktionstests gewonnene Erkenntnisse in die Elektronikentwicklung einfließen und das Optik- und Mechanikdesign für das Funktionsmuster angepasst werden. Daraufhin wurden die Algorithmen für die Datenverarbeitung entwickelt und implementiert.

Das Funktionsmuster wurde in einer druckfesten Kapselung aufgebaut und mit allen notwendigen elektronischen und Gasanschlüssen versehen (Abbildung 29). Der Laser wurde so ausgewählt, dass er die Sicherheitsanforderungen erfüllt (maximale Laserleistung 35 mW, 405 nm). Der Prototyp wurde mit einem Druck- und Temperatursensor ausgestattet und ein Lasertreiber mit integriertem TEC

(Thermoelektrischer Kühler) verbaut. Zudem wurde ein Minicomputer integriert, sodass ein autonomer Betrieb ermöglicht wird.

In Abbildung 30 sind Messergebnisse einer H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> Messung zwischen 0 und 100% gezeigt. Es konnte eine Nachweisgrenze von 2000 ppm erzielt werden.

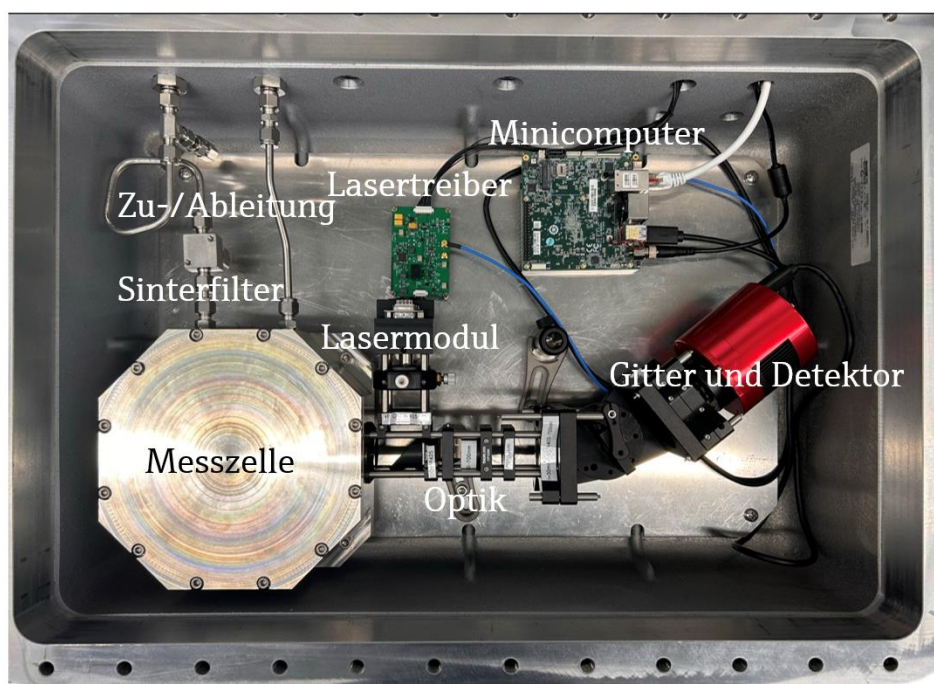


Abbildung 29 Raman basierter H<sub>2</sub>-Sensor in druckfester Kapselung

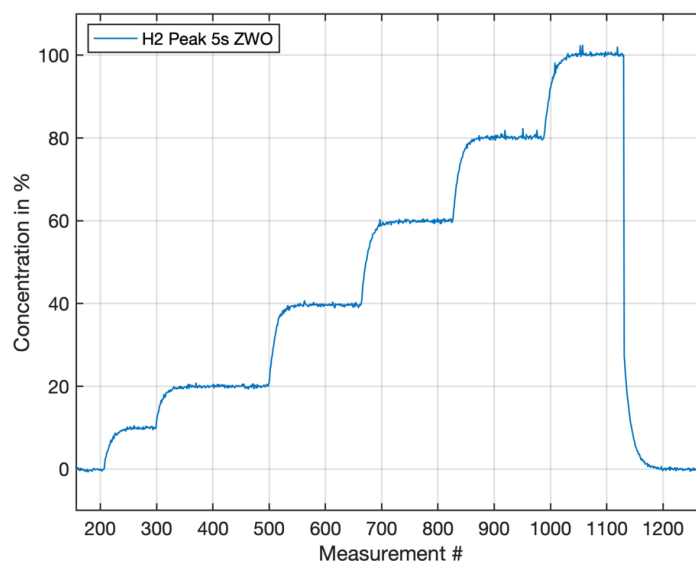


Abbildung 30: Labormessung des Raman-H<sub>2</sub>-Sensors (y-Achse: H<sub>2</sub>-Konzentration, x-Achse: Nummer des Messpunkts).

## IV. Wesentliche Ergebnisse

Die Kombination von Schallgeschwindigkeitsmessung und thermischer Leitfähigkeit hat sich, wie bei Projektbeginn vermutet, als geeignet für eine funktional sichere Leckagedetektion erwiesen. Ein entsprechendes Funktionsmuster konnte erfolgreich aufgebaut und in einem weiten Temperatur- und Druckbereich evaluiert werden. Die Technologie bietet das Potential für eine nahezu wartungsfreie Leckagemessung und lückenlose Überwachung der Sensorfunktion. Auf Basis dieser Technologie kann zudem die Detektion von Stickstoff in Wasserstoff, sowie auch die Messung von Wasserstoff in Sauerstoff realisiert werden. Die Messung von Stickstoff in Wasserstoff wird bei der Wartung von Wasserstoffinfrastruktur benötigt. Die Messung von Wasserstoff in Sauerstoff ist essenziell für die Überwachung von Elektrolyseanlagen.

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine kontinuierliche Qualitätsüberwachung von Wasserstoff gemäß ISO-Norm 14687-2 trotz der sehr hohen geforderten Genauigkeiten im ppb-Bereich mit einem photoakustischen Messsystem realisierbar ist. Ein erstes Labormuster des Messsystems wurde bereits auf der Hannovermesse 2023 ausgestellt (siehe Abbildung 31). Ein darauf basierendes, weiter optimiertes und robusteres Funktionsmuster wurde umfangreich evaluiert. Es konnten die erforderlichen Messgenauigkeiten für CO in H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> deutlich übertroffen werden. Die kontinuierliche Überwachung der Resonanzfrequenz und die aktive Stabilisierung der Laserwellenlänge ermöglichen die Reduktion von Wartungsaufwand und deutlich verkürzte Kalibrierintervalle.

Auf Basis einer vereinfachten Messung einer Wasserstoff Ramanstreuung konnte eine selektive Wasserstoffmessung in nahezu jeder Gasmatrix mit einer Genauigkeit von 2000 ppm realisiert werden. Der Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass kein Spektrometer benötigt wird, da die Ramanemission von Wasserstoff spektral gut separiert von den meisten anderen Gasen ist. Dies ermöglicht eine kostengünstige einfache und selektive optische Wasserstoffmessung.



Abbildung 31: Die damalige Bundesministerin Bettina Stark-Watzinger auf dem TransHyDE Gemeinschaftsstand der Hannover Messe 2023, neben einem Prototyp des im Projekt von Endress + Hauser entwickelten H<sub>2</sub>-Reinheitsmesssystems.

## V. Verwendung der Zuwendung

### V.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Rahmen von TransHyDE wurden Personal-, Material-, Reisekosten und Abschreibungen auf vorhaben-spezifische Anlagen beantragt, die gemäß des Projektplans abgerechnet wurden. Der Großteil der Gesamtkosten fällt auf Personalkosten für die Hardware- und Softwareentwicklung, sowie die Evaluierung der verschiedenen Sensortechnologien.

### V.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die durchgeführten Forschungsarbeiten im Teilvorhaben sowie die dafür aufgewandten Ressourcen, waren notwendig und angemessen. Ohne die bereitgestellte Förderung wären die durchgeführten Arbeiten nicht realisierbar gewesen. Die Zuwendung ermöglichte die Entwicklung von Technologien, die für den Aufbau und Betrieb der Wasserstoffinfrastruktur notwendig sind. Der erforderliche Personalaufwand war insgesamt gesehen etwas größer als erwartet und ursprünglich geplant, wobei einige Entwicklungsarbeiten ein wenig einfacher durchführbar waren als geplant, andere hingegen aufgrund unerwarteter technischer Schwierigkeiten länger dauerten. Es gab jedoch keine unüberwindbaren Schwierigkeiten.

## VI. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des Verwertungsplans

Endress und Hauser beabsichtigt auch in Zukunft eine enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern anzustreben. Das Projekt TransHyDE konnte hier einen entscheidenden Beitrag zur Vernetzung aller Akteure leisten. Es wurde wertvolles Know-How in den verschiedensten Aspekten der Wasserstoffinfrastruktur aufgebaut, das auch in neue Projekte wieder eingebracht und weiter ausgebaut werden kann.

Die während des Vorhabens entwickelten Technologien können in verschiedenen Anwendungen verwertet werden, die von Wasserstoffreinheitsmessungen, Elektrolyseüberwachung, Steuerung von Wasserstoffverbrennungsprozessen bis zu Leckagedetektion reichen.

Ein besonderes Wachstum wird im Bereich der Wasserstoffelektrolyse beobachtet, welches in den kommenden Jahren noch weiter steigen wird. Endress + Hauser sieht daher einen großen und aktuell stark wachsenden Bedarf an Sensoren zur Steuerung von Elektrolyse-Anlagen und hier insbesondere für H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> Messungen. Der während des Projekts entwickelte akustische Wasserstoffsensoren weist hier das Potential auf, bestehende, nur auf Wärmeleitfähigkeit basierende Sensoren vom Markt zu verdrängen. Die schnelle Ansprechzeit sowie die Intoleranz gegenüber sehr hohen Feuchteanteilen ermöglicht eine deutlich schnellere und effizientere Kontrolle von Elektrolyseprozessen. Auch der Markt für eigensichere Leckagesensoren wird von Endress+ Hauser als wachsend bewertet. Der während des Projekts entwickelten H<sub>2</sub>-Leckagesensoren, der aufgrund seiner Redundanz basierend auf zwei verschiedenen Messprinzipien eine im Vergleich zu bestehenden Technologien sehr hohe Zuverlässigkeit, sehr geringen Wartungsaufwand und eine hohe Lebensdauer aufweist, bietet ein



Gefördert durch:



großes Marktpotential. Endress + Hauser evaluiert daher eine Markteinführung der H2 in O2 Sensoren, sowie den Leckagesensoren mit einem Zeithorizont von 3-5 Jahren.

## VII. Fortschritt des Projektumfelds während der Laufzeit

Entwicklungen im Bereich der Wasserstoffinfrastruktur wurden während des Projektverlaufs durch Teilnahme an Konferenzen und Messen aber auch durch Kundenbesuche kontinuierlich beobachtet. Das zu Projektbeginn prognostizierte Wachstum der Wasserstoffwirtschaft ist aufgrund von nicht hinreichender Wasserstoffverfügbarkeit bisher nicht wie erwartet eingetreten. Eine Nachfragezunahme wurde jedoch im Bereich Sensorik zur Überwachung und Steuerung von Elektrolyseanlagen beobachtet. Hier wurde insbesondere die Notwendigkeit einer zuverlässigen H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> Messung und auch der Bedarf an funktional sicheren Leckagesensoren identifiziert.

Entwicklungen im Bereich Wasserstoffqualitätsmessung gemäß ISO-Norm 14687-2 wurden zwischenzeitlich auch von anderen Sensorherstellern in Europa durchgeführt. Diese Sensoren basieren allerdings auf sehr aufwendigen und kostenintensiven Verfahren mit hohem Wartungsaufwand und können flächendeckend nicht zur kontinuierlichen Qualitätsüberwachung eingesetzt werden. Nach unserem Kenntnisstand kann daher der Bedarf an einer kostengünstigen, kontinuierlichen Qualitätskontrolle gemäß ISO-Norm 14687-2 aktuell noch nicht gedeckt werden.

Die allgemeine Nachfrage nach Messtechnik im Umfeld der H<sub>2</sub>-Infrastruktur bewerten wir insgesamt noch als verhalten und geringer als zu Beginn des Projektes erwartet.

## VIII. Erfolgte Veröffentlichungen

Tabelle 2: Erfolgte Veröffentlichungen

Datum	Art der Veröffentlichung	Titel	Autoren
2024	White-Paper	TransHyDE. Die Wasserstoff-Infrastruktur in Deutschland: Sicher in die Zukunft	Pannek, Carolin; Wanzenberg, Elke; Michler, Thorsten; Schweizer, Frank; Alms, Katharina; Hoefler, Ulrich; Bolwien, Carsten; König, Jan; Wöllenstein, Jürgen; Dues, Sabine; Weber, Christian; Plocher, Thomas; Erb, Tanja; Wanke, Elke; Gaßner, Manuel; Edenhofer, Thorsten; Zigelli, Niklas; Engelhaupt, Sven

## Literaturverzeichnis

1. **Liphardt, Leonard.** *Degradationsprozesse von PEM-Brennstoffzellen in Abhängigkeit des Restwassergehalts und der Leistungsgenerierung bei Froststart.* s.l. : Universität Paderborn, 2021. Dissertation.
2. **Sager, Christoph.** Druckwechsel-Adsorption. *Wikipedia.* [Online] [Zitat vom: 11. 09 2025.] <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Druckwechsel-Adsorption&oldid=221371917>.