

Kontaktlose hochfrequenzbasierte Qualitätsanalyse von Harnstoff-Wasser-Lösungen für SCR-Anwendungen

Sebastian Reiß, Carina Bodensteiner, Christoph Hitzke, Teresa Lorösch,
Daniela Schönauer, Ralf Moos

Universität Bayreuth, Bayreuth Engine Research Center, Bayreuth/Deutschland

Zusammenfassung

SCR-Systeme (Selective Catalytic Reduction) tragen bei modernen Abgasnachbehandlungssystemen für Dieselfahrzeuge entscheidend Stickoxidemissionsminderung bei. Aktuell erreichen Nutzfahrzeuge nur durch den Einsatz von SCR-Systemen die geltenden Grenzwerte der Schadstoffemissionen. Dabei werden durch zusätzlich in den Abgasstrang eindosierten Ammoniak in einem Katalysator Stickoxide zu Stickstoff und Wasser reduziert. Das Reduktionsmittel Ammoniak wird in Form einer Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) bereitgestellt, welche nach der Eindosierung zu Ammoniak umgesetzt wird. Entscheidend für die korrekte Funktion des Systems ist die Harnstoffkonzentration der getankten HWL. Aktuell wird allerdings lediglich der Füllstand des Tanks und durch einen Stickoxid-Sensor nach SCR-Katalysator die Funktion des Systems überwacht. Vorteilhaft wäre es aber, wenn direkt im Tank der Harnstoffgehalt der HWL analysiert und auf die Eignung für das SCR-System überprüft werden könnte.

Im Rahmen dieser Arbeit werden erste Versuche zu einem Messsystem zur Qualitätsanalyse einer HWL vorgestellt, das auf der Auswertung der elektrischen Eigenschaften beruht. Da die HWL korrosiv wirkt, ist ein kontaktloser mikrowellenbasierter Ansatz vielversprechend.

1 Einleitung

Für die Abgasnachbehandlung moderner Dieselmotoren wird vor allem im Nutzfahrzeugbereich das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) eingesetzt um Stickoxidemissionen zu minimieren. SCR-Systeme basieren auf dem Einspritzen eines zusätzlich mitgeführten Reduktionsmittels ins Abgas, um Stickoxide (NO_x) in einem SCR-Katalysator trotz Sauerstoffüberschusses umsetzen zu können. Verwendet wird dabei eine 32,5 %ige Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL, Handelsname AdBlue™), wobei der Harnstoff im Abgas zu Ammoniak (NH_3) umgesetzt wird und als selektives Reduktionsmittel dient [1]. Als Katalysatoren werden hierbei z. B. Eisen-Zeolithe oder Vanadium-Wolfram-Titanoxid eingesetzt. Dabei ist für die Umsätze die Einspeicherung von NH_3 im Katalysator wichtig [2, 3]. Die grundlegende Funktion des SCR-Abgasnachbehandlungssystems kann allerdings nur sichergestellt werden, wenn die HWL in konstanter Qualität zur Verfügung gestellt wird. Unter Qualität ist hier insbesondere der Gehalt an Harnstoff zu sehen, der durch Fehlbetankung (z. B. Wasser statt AdBlue) verändert werden kann. Dann halten die Fahrzeuge u. U. die Emissionsgrenzwerte nicht mehr ein. Neben der Kontrolle des Füllstands ist es daher auch wichtig, die Harnstoffkonzentration des Tankinhalts zu überwachen. Indirekt ist dies möglich, indem man den NO_x -Gehalt im Abgas durch entsprechende Sensoren vor und nach SCR-Katalysator bestimmt [4], allerdings wäre eine direkte Qualitäts- bzw. Konzentrationsbestimmung direkt im Tank vorteilhafter.

In dieser Arbeit sollen leitfähigkeitsbasierte Ansätze vorgestellt werden, die Harnstoffkonzentration der HWL zu messen. Diskutiert wird eine direkte Leitfähigkeitsmessung mit zwei Elektroden im Kontakt mit der HWL und ein mikrowellenbasierter Ansatz, in der die HWL nicht im direkten Kontakt mit der Antenne steht.

2 Experimentelles

Der Messaufbau im Labor wird durch ein metallisches Gehäuse dargestellt, das den Tank repräsentiert. Darin sind sowohl die Antenne für die Hochfrequenz-Messung, die Elektrodendurchführung für die direkte Leitfähigkeitsmessung als auch ein Thermoelement zur Temperaturkontrolle eingebracht. Der Aufbau ist in Bild 1 gezeigt.

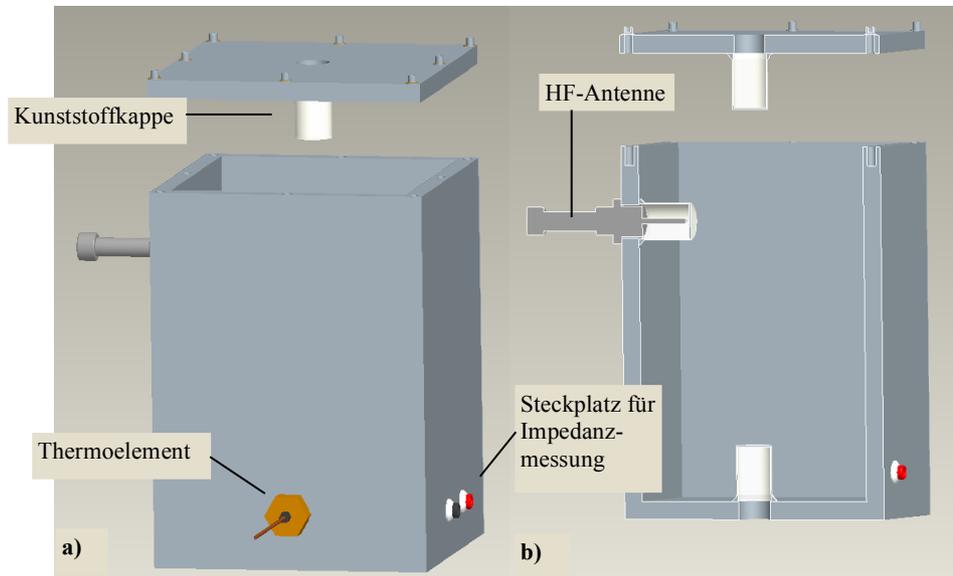


Bild 1 Versuchsaufbau a) Gesamtbild und b) Querschnitt durch das Gehäuse. Details siehe Text.

Die Antenne besteht dabei aus einem zum Außenleiter isolierten Innenleiter, der in das Tankinnere ragt. Zum Schutz vor der korrosiven HWL sind an den drei möglichen Steckplätzen für die Antenne Kunststoffkappen angebracht.

Unterschiedliche Harnstoffkonzentrationen der HWL werden durch die Verdünnung einer handelsüblichen AdBlue-Lösung mit destilliertem Wasser erzeugt. Die Konzentration von 32,5 % steht dabei für reines AdBlue und die Lösungen werden entsprechend berechnet.

3 Ergebnisse

Als Referenz wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mittels Impedanzspektroskopie bei einer festen Frequenz von 77 kHz bestimmt. Aus dem komplexen Widerstand wird die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Diese ist in Bild 2 über der Harnstoffkonzentration der HWL aufgetragen. Weitere Versuchsdetails finden sich in [5]. Bild 2 zeigt deutlich, dass mit zunehmender Harnstoffkonzentration die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt. Bei Harnstoffkonzentrationen über 20 % sind die Unterschiede allerdings weniger deutlich ausgeprägt. Ob diese Änderung für eine Qualitätsüberwachung der HWL im Fahrzeugeinsatz ausreichend ist, muss noch geklärt werden.

Die kontaktlose Messung basiert auf der Ausbildung von Resonanzen elektromagnetischer Wellen im GHz-Bereich. Dabei wird über eine Antenne (kapazitiver Stiftkoppler) eine Leistung a_1 in ein metallisches Gehäuse eingekoppelt. Das Gehäuse wirkt als Hohlraumresonator für Mikrowellen. Im Metallgehäuse - dem Tank - befindet sich die zu untersuchende Lösung (vgl. dazu Messaufbau in Bild 1). Abhängig von den elektrischen Eigenschaften der Lösung, insbesondere von der von der Harnstoffkonzentration abhängigen Leitfähigkeit, werden die sich ausbildenden Resonanzen unterschiedlich beeinflusst. Dies spiegelt sich im sog. Reflexionsparameter S_{11} wider.

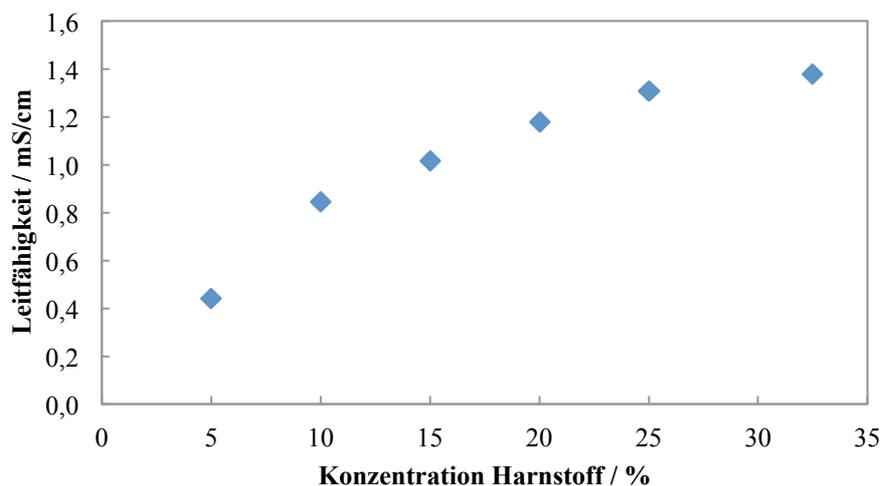


Bild 2 Leitfähigkeit der HWL in Abhängigkeit von deren Harnstoffkonzentration.

Der komplexe Reflexionsparameter S_{11} ist als Verhältnis von gemessener Leistung b_1 zu eingekoppelter Leistung a_1 definiert (Glg. 1). Im Folgenden wird der Betrag des Reflexionsparameter, $|S_{11}|$, betrachtet.

$$S_{11}(f) = \frac{b_1}{a_1} \quad (1)$$

Ein Messergebnis, in dem $|S_{11}|$ über der Frequenz aufgetragen wurde, ist in Bild 3a mit der Harnstoffkonzentration als Parameter dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich sowohl $|S_{11}|$ als auch die Lage des Resonanzminimums (f_{res}) deutlich ändern. Es scheint also möglich zu sein, die Qualität, zumindest aber die Harnstoffkonzentration von AdBlue, ohne direkten Kontakt mit der korrosiv wirkenden HWL zu bestimmen. Weitere Untersuchungen zur Eignung im Automobileinsatz werden derzeit unternommen.

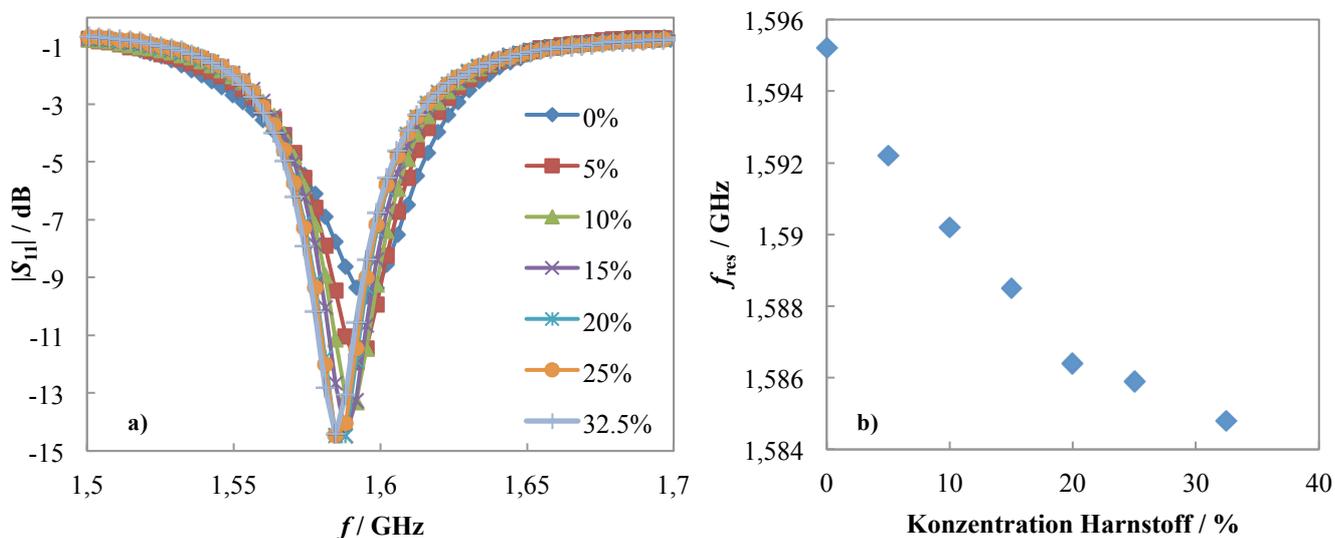


Bild 3 a) Betrag des frequenzabhängigen Reflexionsparameters $|S_{11}|$ mit HWL unterschiedlicher Harnstoffkonzentrationen. Sowohl die Frequenzlage f_{res} als auch der Betrag an der Resonanzfrequenz ändern sich mit der Harnstoffkonzentration. b) Resonanzfrequenz f_{res} in Abhängigkeit der Harnstoffkonzentration.

Stellt man den Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz und Harnstoffkonzentration als Kennlinie des Messsystems dar, so ergibt sich Bild 3b. Daraus kann abgelesen werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen f_{res} und der Harnstoffkonzentration in der HWL besteht.

Einen wichtigen Störeinfluss stellt die Temperatur des AdBlue dar. Für erste Tests im Labor wurden der Leitwert mit der Impedanzmessung zwischen Raumtemperatur und 45 °C bestimmt. Zudem wurden Resonanzspektren aufgenommen. Bild 4 zeigt beide Ergebnisse.

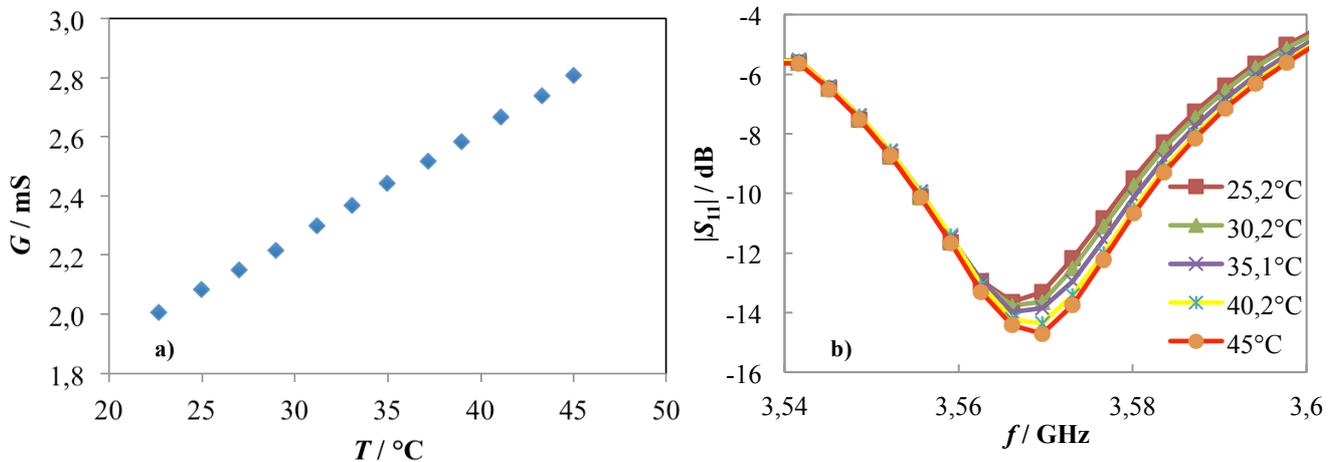


Bild 4 a) Temperaturabhängiger Leitwert einer 32,5 %igen HWL. b) Reflexionsparameter $|S_{11}|$ in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen. Details zur Versuchsdurchführung und Auswertung in [5].

Daraus wird deutlich, dass die Temperatur das Messsignal deutlich beeinflusst und eine Korrektur, z. B. mithilfe einer zusätzlicher Temperaturmessung, vorgenommen werden muss.

Weitere Messungen zeigten, dass wie erwartet, der Reflexionsparameter auch stark durch den Füllstand des Tanks beeinflusst wird. Aufgrund dieser Abhängigkeit muss bei einer Temperaturerhöhung ebenfalls die Volumenausdehnung der HWL berücksichtigt werden. Dieser Effekt und die von der Temperatur abhängigen Materialparameter Leitfähigkeit (Bild 4a) und Dielektrizitätszahl sollten zur Verschiebung der Minima zu höheren Frequenzen (Bild 4b) führen.

4 Zusammenfassung / Ausblick

Sowohl die direkte Impedanzmessung als auch die mikrowellenbasierte Messung erlauben die Unterscheidung unterschiedlicher Harnstoffkonzentrationen einer HWL. Als Haupteinfluss auf die Leitfähigkeit konnte die Temperatur der HWL identifiziert werden. In weiteren, hier nicht gezeigten Untersuchungen, hat sich der Füllstand des Tanks als Störgröße erwiesen. Dies hat zur Folge, dass im realen Einsatz sowohl der Füllstand als auch die Temperatur zusätzlich ermittelt werden müssen und beide Einflüsse zu korrigieren sind. Von Vorteil wäre dabei, wenn durch die geeignete Kombination von Signalmerkmalen der Hochfrequenzmessung (z. B. verschiedene Frequenzbereiche oder f_{res} und S_{11}) eine Kompensation von Temperatur- und Füllstandseinflüssen durchgeführt werden könnte.

Literatur

- [1] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 50, 4, 492-531 (2008)
- [2] N.-Y. Topsøe, *CATTECH* 1 (1997), 125–136
- [3] O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006), 208–216
- [4] R. Cloudt, 3rd International CTI-Forum SCR-System, Bonn (2008)
- [5] C. Bodensteiner, C. Hitzke, T. Lorösch, *Direkte und hochfrequenzgestützte Qualitätsdiagnose von Harnstoff-Wasser-Lösungen anhand elektrischer Eigenschaften*, Teamprojektarbeit, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 2011