

Impedanzbasierter Ammoniaksensor für SCR-Anwendungen

Thomas Wöhrli, Gunter Hagen und Ralf Moos

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Zentrum für Energietechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland
Kontakt: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Einleitung

Im Rahmen des Ausbaus der erneuerbaren Energien zur Verringerung der Treibhausgasemissionen besitzt neben der Solar- und Windenergie auch die Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen eine große Bedeutung im Bereich der Wärme- und Stromerzeugung [1]. Allerdings fördert der hohe Anteil an gebundenem Stickstoff (N_2) in der Biomasse die Bildung gesundheitsgefährdender Stickoxide (NO_x) bei der Verbrennung [2]. Zur Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben sind daher Abgasmachbehandlungskonzepte zur NO_x -Minderung erforderlich [3].

Als Verfahren zur Verringerung der NO_x -Emissionen kommen auch bei Biomasse-Verbrennungsanlagen SCR-Systeme zum Einsatz, die beispielsweise im Automobilbereich bereits große Anwendung finden. Dabei dient Ammoniak (NH_3), der in einer Harnstoff-Wasser-Lösung (AdBlue) gebunden ist, als Reduktionsmittel für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden [4].

Für Anwendungen im Gebiet der Biomasseverbrennung soll im Folgenden ein entsprechender Ammoniak-Sensor näher beschrieben werden, mit dem die Regelung der Dosierung des Reduktionsmittels auf effiziente Weise erfolgen kann.

Die rauen Umgebungsbedingungen im Abgas solcher Verbrennungsanlagen stellen dabei eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung und den Betrieb eines entsprechenden Sensors dar.

Messprinzip und Sensoraufbau

Das Sensorelement besteht aus einem Aluminiumoxid-Trägersubstrat (CeramTec Rubalit® 708S), auf das im weiteren Herstellungsablauf mehrere unterschiedliche Schichten im Dickschicht-Verfahren aufgebracht werden (siehe Abbildung 1).

Im ersten Schritt wird auf der Rückseite eine Platin-Heizleiterstruktur aufgetragen, die den Bereich der Funktionsschicht auf der Vorderseite des Sensors auf die gewünschte Einsatztemperatur (z.B. 440 °C) erwärmt und dabei eine möglichst homogene Temperaturverteilung bereitstellt. Um die Oxidation des Ammoniaks an der Heizleiterstruktur zu verhindern, wird diese mit einer zusätzlichen Isolationsschicht versehen.

Die elektrischen Eigenschaften der auf der Vorderseite aufgedruckten Zeolith-Funktionsschicht (H-ZSM-5) werden mit Hilfe einer darunter befindlichen Interdigital-Elektrodenstruktur (IDE) aus Gold vermessen. Dabei beeinflusst die im Abgas vorhandene Ammoniakkonzentration das elektrische Verhalten der Funktionsschicht [5].

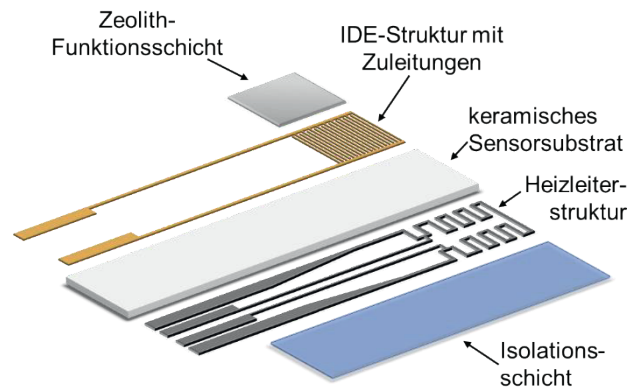


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Zeolith-basierten Ammoniak-Sensors

Als Messgröße dient in diesem Fall der Betrag der Impedanz $|Z|$, der bei einer bestimmten Messfrequenz (einige hundert kHz) ermittelt wird. Mithilfe des dazugehörigen Phasenwinkels φ kann unter Annahme eines $R||C$ -Ersatzschaltbildes die Kapazität C der Funktionsschicht berechnet werden [6].

Messergebnisse und Diskussion

Erste Untersuchungen zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Sensoren erfolgten an einer Mischanlage für synthetische Abgase, an der steigende Ammoniakkonzentrationen (0 – 240 ppm NH_3 , 3 % CO_2 , 10 % O_2 in N_2) bei unterschiedlichen Wassergehalten (1, 2, 5 %) dosiert wurden.

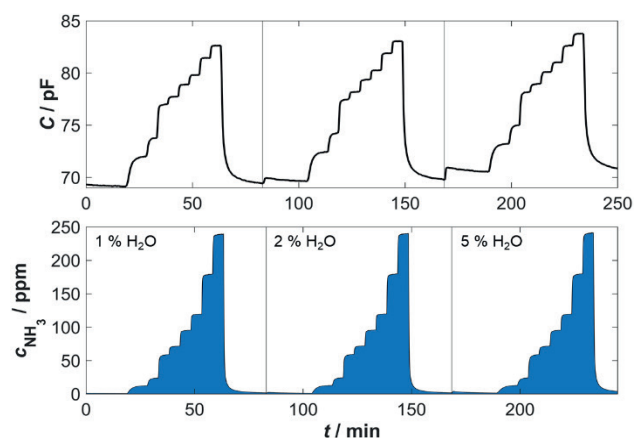


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Kapazität bei einer Variation der Ammoniakkonzentration (0 – 240 ppm) und des Wassergehaltes (1, 2, 5 %), IDE 20 / 20 μm , Modul 27, $T_H = 440\text{ °C}$

Im Zuge dessen wurden Messungen mit einer Reihe unterschiedlicher Sensoren durchgeführt, die die Variation verschiedener Parameter, u.a. von Linienabstand und -breite der IDE-Struktur, Zusammensetzung der Zeolith-Funktionsschicht und Betriebstemperatur des Sensors, beinhalten.

Als ideale Konfiguration im Hinblick auf eine hohe Ammoniak-Empfindlichkeit und eine schnelle Ansprechzeit stellte sich dabei ein Sensor mit einem IDE-Abstand bzw. einer -Breite von $20\ \mu\text{m}$ und einem Zeolith-Modul von 27 bei einer Betriebstemperatur von ca. $440\ \text{°C}$ dar. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf diese Sensorkonfiguration näher untersucht.

Grundsätzlich ist bei der in Abbildung 2 dargestellten Messung eines Sensors dieser Art eine schnelle Reaktion bei einer stufenweisen Veränderung der Ammoniakkonzentration feststellbar. Die größte Empfindlichkeit liegt hier bei niedrigen Konzentrationen im Abgas vor (siehe Abbildung 3), was auch die langsame Rückkehr der Kapazität zum Ausgangswert nach der Dosierung aufgrund des trägen Verhaltens von Ammoniak in der Gasmischanlage erklärt.

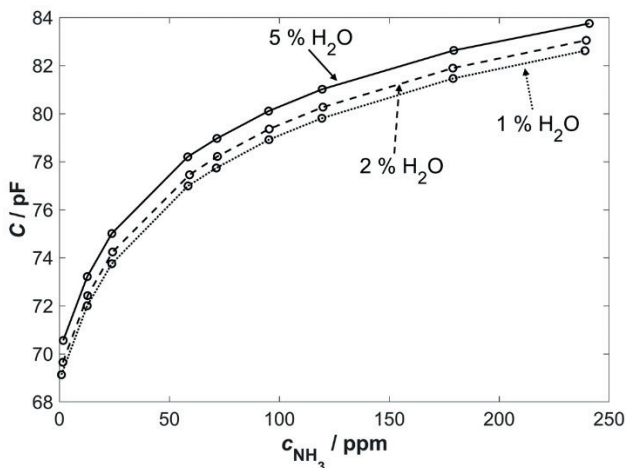


Abb. 3: Kapazität in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration für unterschiedliche Wassergehalte, IDE $20 / 20\ \mu\text{m}$, Modul 27, $T_H = 440\ \text{°C}$

Dieser Verlauf des Messsignals, gekennzeichnet durch die größte Empfindlichkeit bei niedrigen Konzentrationen und der Annäherung an einem Maximalwert bei hohen Konzentrationen, entspricht dem bekannten Sorptions-Verhalten von Zeolithen [7].

Neben der bereits erwähnten Abhängigkeit des Messsignals von der Ammoniakkonzentration ist in Abbildung 3 ebenfalls eine Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt im Abgas erkennbar. Dabei zeigen die Wassermoleküle ein ähnlich charakteristisches Verhalten in der Adsorption am Zeolithen wie Ammoniak, was zu einer Verschiebung des Signals im gesamten Messbereich führt. Allerdings bleibt die relative Empfindlichkeit gegenüber Ammoniak bezogen auf den jeweiligen Grundwert nahezu identisch.

Durch die kontinuierliche Verbrennung der Biomasse in den Anlagen herrschen im Vergleich zu automobilen

Anwendungen jedoch meist stationäre Betriebs- und Abgasbedingungen [8]. Durch eine vorherige Kalibration des Sensors kann somit der Einfluss des Wassergehalts minimiert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die erfolgreiche Evaluation eines impedanzbasierten Ammoniak-Sensors und die Ausarbeitung einer idealen Konfiguration für eine Anwendung bei Biomasse-Verbrennungsanlagen beinhaltet ausführliche Messreihen im Hinblick auf die Ammoniak-Empfindlichkeit, aber auch Wasser-Querempfindlichkeit dieses Sensorprinzips.

Neben den hier untersuchten Einflüssen spielen natürlich auch weitere Faktoren eine große Rolle bei der Entwicklung eines entsprechenden Sensorelements. Durch den hohen HCl- und SO₂-Gehalt im Abgas bei der Biomasseverbrennung muss auch die Vergiftung der Funktionsschicht, bzw. die Langzeitstabilität des Sensors im weiteren Verlauf näher betrachtet werden.

Dazu trägt auch die Entwicklung einer der Anwendung angepassten Schutzkappe bei, die den Einfluss durch die Strömung und von Partikeln im Abgas minimieren soll.

Literatur

- [1] FÖRSTNER, U. ; KÖSTER, S.: *Umweltschutztechnik*, Springer-Verlag, 2018, S. 194 – 199
- [2] BECKMANN, M.: *Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen*. Technische Universität Dresden, 2011, S. 18 – 28
- [3] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H. ; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer-Verlag, 2016, S. 936 – 972
- [4] NOVA, I. ; TRONCONI, E.: *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. Springer-Verlag, 2014, S. 18 – 28
- [5] MOOS, R. ; MÜLLER, R. ; PLOG, C. ; KNEZEVIC, A. ; LEYE, H. ; IRION, E. ; BRAUN, T. ; MARQUARDT, K.J. ; BINDER, K.: Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications. In: *Sensors and Actuators B* 83 (2002), S. 181 – 189
- [6] BARSOUKOV, E. ; MACDONALD, J.R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005
- [7] SMIT, B. ; MAESEN, T.L.M.: Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. In: *Chemical Reviews* 108 (2008), Nr. 10, S. 4125 – 4184
- [8] JONES, J.M. ; LEA-LANGTON, A.R. ; MA, L. ; POUR-KASHANIAN, M. ; WILLIAMS, A.: *Pollutants Generated by the Combustion of Solid Biomass Fuels*. Springer-Verlag, 2014, S. 63 – 68

Danksagung

Vielen herzlichen Dank an das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz und den Projektträger Jülich für die Förderung des Projekts (FKZ: 03E15435B), sowie dem DBFZ, CPK Automotive und H+H Engineering & Service für die gute Zusammenarbeit.