DOI 10.5162/sensoren2024/A3.3

H-ZSM5-Zeolith für Ammoniak-Sensoren bei Reststoff-Feuerungen mit SCR-Abgasnachbehandlungssystemen

Thomas Wöhrl[1], Jaroslaw Kita[1], Ralf Moos[1], Gunter Hagen[1]
[1]Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland
Funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Zusammenfassung

Die Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel für Stickoxide gewinnt auch im Rauchgas von Feuerungen für biogene Rest- und Abfallstoffen zunehmend an Bedeutung. Zur effizienten Ammoniak-Dosierung in Form von AdBlue ist ein robustes, kostengünstiges Sensorkonzept notwendig. Diese Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung eines kapazitiven Ammoniak-Sensors, dessen fundamentale Funktionsweise auf den Adsorptions-Eigenschaften bestimmter Zeolithe gegenüber Ammoniak beruht. Mit Hilfe eines Interdigital-Kondensators werden die elektrischen Eigenschaften einer H-ZSM5-Zeolith-Schicht bestimmt, die unter anderem von der Ammoniak-Konzentration im Abgas abhängen. Bei Messungen im Labor war eine schnelle und selektive Reaktion gegenüber Ammoniak bei Betriebstemperaturen um etwa 400 °C zu beobachten. Geringe Querempfindlichkeiten in Anwesenheit von Stickoxiden oder bei Änderungen im Wassergehalt konnten durch eine entsprechende Wahl unterschiedlicher Zeolith-Zusammensetzungen weiter reduziert werden.

Keywords: Gassensorik, Ammoniak-Detektion, H-ZSM5-Zeolith, Abgasnachbehandlung, Selektive katalytische Reduktion (SCR), AdBlue

Hintergründe und Motivation

Erneuerbare Energien in Form von biogenen Rest- und Abfallstoffen, wie z.B. Stroh, Laub oder Rinde, werden in Zukunft verstärkt eingesetzt, um die CO_2-Emissionen dauerhaft senken zu können. Das Einsparpotenzial durch die Nutzung dieser Stoffe im Bereich der Energie- und Wärmebereitstellung soll daher zunehmend genutzt werden. Im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energien, wie z.B. Solar- oder Wasserkraft, entstehen bei der thermischen Verwertung von Biomasse Schadstoff-Emissionen. Durch neue gesetzliche Rahmenbedingungen müssen zukünftig Systeme zur Reduzierung der Partikel- und Stickoxid-Emissionen in Verbindung mit einer entsprechenden Sensorik zur Überwachung eingesetzt werden. [1]
In der Kraftwerks- und Automobiltechnik ist die Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel für die Stickoxide in Kombination mit einem Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) bereits weitverbreitet. Um auch die Rentabilität kleinerer Verbrennungsanlagen mit Leistungen unterhalb von 1 MW erhalten zu können, ist eine entsprechend kostengünstige Lösung zur Detektion von Ammoniak im Abgas mit Hilfe kostengünstiger Sensoren erforderlich [2].

Weit verbreitete Sensortypen, basierend auf halbleitenden Metalloxiden, Carbon-Nanotubes oder optischen Prinzipien, finden überwiegend Anwendung in der Umgebungsluftkontrolle oder bei chemischen Prozessen [3]. Mit Hilfe eines weiteren Sensorprinzips, basierend auf den kapazitiven Eigenschaften einer Zeolith-Funktionsschicht, soll eine effiziente Dosierung des Reduktionsmittels sichergestellt werden und eine Überwachung des Abgasnachbehandlungsprozesses erfolgen.

Aufbau und Funktionsweise

Durch die rauen Umgebungsbedingungen im Abgas von Biomasse-Feuerungen, z.B. infolge hoher Partikel-Emissionen, Schwankungen in der Abgastemperatur oder vergiftend wirkender SO_2- oder HCl-Bestandteile, ergeben sich hohe Anforderungen an die Robustheit des Sensors [4].
Als besonders beständig haben sich hierzu Zeolith-basierte Funktionsmaterialien erwiesen, die bereits seit geraumer Zeit als SCR-Katalysatormaterial Anwendung finden [5]. Dementsprechend ist auch die Langzeitstabilität des Sensormaterials gewährleistet. In Kombination mit einer Interdigital-Kondensator-Struktur (IDK) mit Linienbreite bzw. -abstand von jeweils 20 µm auf einem planaren keramischen Grundsubstrat (siehe Abbildung 1) werden die

elektrischen Eigenschaften einer H-ZSM5-Zeolithschicht vermessen [6].
Das Verhalten der Funktionsschicht hängt neben Faktoren, wie z.B. der Temperatur, auch von der verwendeten Zeolith-Zusammensetzung ab. Dabei entscheidet unter anderem das Modul des Zeolithen, wie stark die Ammoniak-Empfindlichkeit und mögliche Querempfindlichkeiten gegenüber weiteren Komponenten im Abgas ausfallen. Das Modul beschreibt das molekulare Verhältnis aus Silizium- und Aluminiumoxid-Tetraedern. Dabei hat die Anzahl an Aluminium-Atomen im Zeolithen einen Einfluss auf die Menge an aktiven Zentren, an denen Ammoniak- oder weitere Solvat-Moleküle, wie z.B. H_2O, gebunden werden können [7]. Über die jeweilige Wahl des Zeolith-Moduls kann somit das charakteristische Verhalten des Sensors bei Änderungen in der Abgas-zusammensetzung beeinflusst werden.
Neben der Zeolith-Zusammensetzung beeinflusst auch die Temperatur die Reaktion gegenüber Ammoniak. Mit Hilfe einer Heizleiter-Struktur auf der Rückseite des Substrats wird der Sensor bei einer konstanten Temperatur im Bereich um 400 °C betrieben. Hier stellt sich ein Gleichgewicht aus Ad- und Desorption der Ammoniak-Moleküle an den aktiven Zentren des Zeolithen ein [8].
Die Herstellung sämtlicher Schichten des Sensors erfolgt im Siebdruck-Verfahren. Dadurch ist eine kostengünstige Produktion in Kombination mit einer optimalen Reproduzierbarkeit möglich. Einzig die Strukturierung der IDK-Struktur aus einer Goldvollfläche mittels Laserbearbeitung stellt eine Besonderheit dar. Dabei handelt es sich inzwischen um eine weit verbreitete Technik, die z.B. im Bereich des Trimmens von Widerständen eingesetzt wird [9].

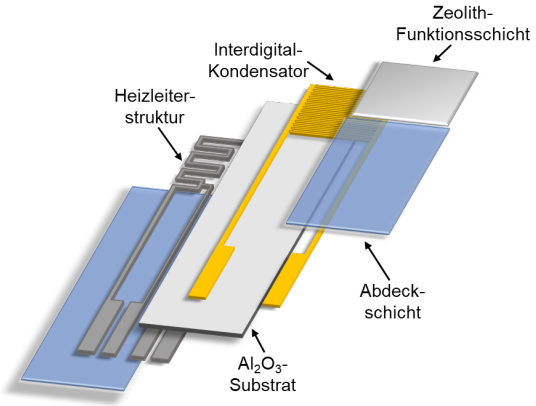

Abb. 1: Schematischer Aufbau des Ammoniak-Sensors mit IDK-Struktur in Kombination mit einer Zeolith-Funktionsschicht und rückseitiger Heizleiterstruktur.

Als Maß für die Ammoniak-Konzentration c_{NH_3} wird bei diesem Sensorprinzip die Kapazität C der Funktionsschicht bei einer festen Frequenz (f = 700 kHz) und einer Anregungsspannung (Effektivwert, U_{eff} = 250 mV) bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung der Sensoren steht eine Testanlage für synthetische Abgase zur Verfügung, an der unterschiedliche Gaskomponenten in weiten Konzentrations-bereichen dosiert werden können. Das auf ca. 120 °C vorgeheizte Grundgas bestand aus 10 % O_2, 3 % CO_2 und 5 % H_2O in N_2. Die Bestimmung der Empfindlichkeit der kapazitiven Sensoren erfolgte anschließend unter einer Variation der Ammoniak-Konzentration im Bereich zwischen 0 und 240 ppm.
Die Sensoren zeigten hierbei ein nichtlineares Verhalten (beispielhafte Messung eines Sensors in Abbildung 2). Die größte Empfindlichkeit lag bei niedrigen Konzentrationen vor und sank mit zunehmendem NH_3-Gehalt. Nach Ende der Ammoniak-Dosierung kehrte die Kapazität des Sensors zu seinem Ausganswert zurück.

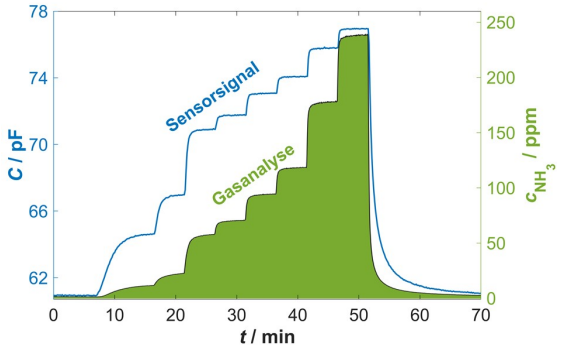

Abb. 2: Zeitlicher Verlauf der Kapazität des Sensors im Vergleich zu der mittels FTIR-Spektrometer gemessenen Ammoniak-Konzentration (0-240 ppm) in synthetischem Abgas (Grundgaszusammensetzung: 10 % O_2, 3 % CO_2 und 5 % H_2O in N_2, Zeolith-Modul: 27, Sensor-temperatur: 400 °C).

Aufgrund ihres selektiven Verhaltens haben Gaskomponenten, wie z.B. Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid oder verschiedene Kohlenwasserstoffe, einen vernachlässigbaren, kaum messbaren Einfluss auf das Verhalten der verwendeten H-ZSM5-Zeolithen.
Hingegen trat bei Änderungen im Wassergehalt des Abgases (Δc_{H_2O} = +5 %) und bei erhöhten NO_x-Konzentrationen

(180 ppm NO + 20 ppm NO_2) eine leichte Veränderung der Sensorkennlinie auf (Kalibration des Sensors bei Grundgas ohne NO_x).

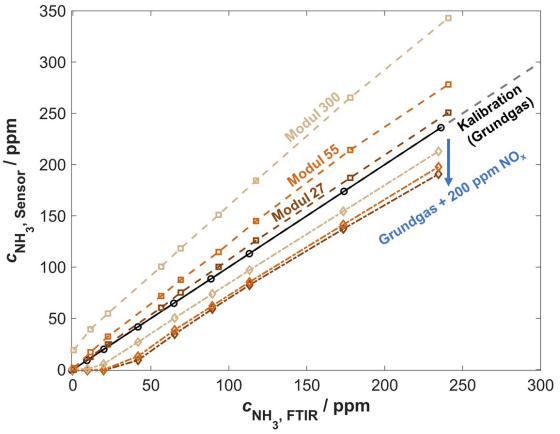

Abb. 3: Vergleich der dosierten und anhand der bei Grundgas ermittelten Sensorkennlinie gemessenen Ammoniak-Konzentrationen unter Variation des Wassergehalts (Δc_{H2O} = 5 %) und bei Zugabe von 200 ppm NO_x (90 % NO, 10 % NO_2), Grundgaszusammensetzung: 10 % O_2, 3 % CO_2 und 5 % H_2O in N_2.

Durch ablaufende SCR-Reaktionen wird ein geringer Teil des Ammoniaks zusammen mit den Stickoxiden umgesetzt und steht somit nicht zur Detektion am Sensor zur Verfügung. Während sich das Sensorsignal in Anwesenheit der Stickoxide zu niedrigeren Werten als die tatsächlich vorhandene Konzentration verschiebt, kommt es durch die Adsorption von Wasser am Zeolithen (zusätzlich zu den Ammoniak-Molekülen) zu einer Überschätzung der Ammoniak-Konzentration (siehe Abbildung 3).
Je nach gewähltem Zeolith-Modul fallen diese Einflüsse unterschiedlich stark aus, sodass eine Anpassung der Sensor-Funktionsschicht an die jeweilige Anwendung förderlich ist. Werden hohe Änderungen im Wassergehalt erwartet, zeigen niedrigere Zeolith-Module ein stabileres Verhalten (Modul 27: Fehler ca. 5 %), während bei hohen NO_x-Konzentrationen hohe Zeolith-Module zu bevorzugen sind (Modul 300: Fehler ca. 9 %).

Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der Zeolith-basierten Sensoren konnte die NH_3-Konzentration in synthetischem Abgas erfolgreich bestimmt werden. Durch die hohe Empfindlichkeit ist auch eine Detektion von niedrigen Konzentrationen < 10 ppm möglich. Die geringen Querempfindlichkeiten gegenüber NO_x und H_2O fielen je nach Wahl der Zeolith-Zusammensetzung unterschiedlich stark aus.
Zukünftige Untersuchungen befassen sich mit dem Temperatureinfluss der verschiedenen Zeolith-Varianten. Auch Vergleiche zu einem kommerziell erhältlichen Ammoniak-Sensor für Abgasanwendungen werden angestellt.

Literaturnachweis

[1] M. Mladenović, M. Paprika, A. Marinković, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 3350-3364 (2018); doi: 10.1016/j.rser.2017.10.054
[2] M. König, K. Eisinger, I. Hartmann, M. Müller, *Biomass Conversion and Biorefinery* 9, 201-212 (2019); doi: 10.1007/s13399-018-0303-0
[3] B. Timmer, W. Olthius, A. van der Berg, *Sensors and Actuator B: Chemical* 107, 666-677 (2005); doi: 10.1016/j.snb.2004.11.054
[4] A. Lloyd Spetz, J. Huotari, C. Bur, R. Bjorklund, J. Lappaleinen, H. Jantunen, A. Schütze, M. Andersson, *Sensors and Actuator B: Chemical* 187, 184-190 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2012.10.078
[5] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, R. Moos, *Solid State Ionics* 179, 2416-2423 (2008); doi: 10.1016/j.ssi.2008.08.012
[6] T. Wöhrl, J. Kita, R. Moos, G. Hagen, *Chemosensors* 11, 413 (2023); doi: 10.3390/chemosensors11070413
[7] A.S. Al-Dughaither, H. de Lasa, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 15303-15316 (2015); doi: 10.1021/ie4039532
[8] M. E. Franke, U. Simon, *ChemPhysChem* 5, 465-472 (2004); doi: 10.1002/cphc.200301011
[9] R. H. Wagner, *Laser Processing of Semiconductor & Hybrids* 611, 8-17 (1986); doi: 10.1117/12.956407