

Flammenionisationsdetektor mit interner Gasversorgung in Mehrlagenkeramiktechnologie

Ziesche, Steffen¹; Lenz, Christian¹; Kuipers, Winfred²; Foerster, Jan³; Koch, Christian³

¹ Fraunhofer IKTS, Dresden

² KROHNE Messtechnik GmbH, Duisburg

³ KROHNE Innovation GmbH, Duisburg

Kurzfassung

Flammenionisationsdetektoren (FID) sind etablierte gassensorische Lösungen für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen, die sich insbesondere durch geringe Nachweisgrenzen und geringe Querempfindlichkeiten auszeichnen. Ihr Einsatz erfolgt überwiegend in der Industrie (Analyse), im Explosionsschutz und im Umweltschutz. Die konventionelle Herstellung von FIDs erfolgt über feinwerktechnische Verfahren, die Bereitstellung der Betriebsgase (H₂, Luft) über Druckgasflaschen. Die aufwändige Einzelfertigung bzw. die umständliche Bereitstellung der Betriebsgase limitieren den Einsatz der Sensorik hinsichtlich Kosten, Mobilität und Betriebszeit. Die Überwindung dieser Limitierungen durch den Einsatz mehrlagenkeramischer Fertigungstechnologien war Ziel der aufgeführten Entwicklungsaktivitäten.

1. Einleitung

Mit einem Flammenionisationsdetektor [1] lassen sich Kohlenwasserstoffe äußerst zuverlässig und in kleinsten Mengen nachweisen. Dies ist unter anderem für die Emissions- oder Immissionsüberwachung im Hinblick auf den Umweltschutz relevant oder aber für die Überwachung explosionsgefährdeter Umgebungen. In einem FID wird Wasserstoff zusammen mit Luft verbrannt (Abb. 1). Der dabei entstehenden Knallgasflamme wird ein zu analysierendes Probengas zugeführt. Im Probengas befindliche Kohlenwasserstoffe werden in der Flamme ionisiert und können über ein elektrisches Feld abgesaugt werden. Hierdurch entsteht ein elektrischer Strom, der proportional zum Gesamtkohlenstoffgehalt im Probengas ist. Ein FID weist eine niedrige Nachweisgrenze sowie eine hohe Selektivität gegenüber Kohlenwasserstoffen auf und kann somit sehr kleine Mengen an Kohlenwasserstoffen (ppm bis ppb Bereich) im Probengas zuverlässig nachweisen. Wie dargelegt, ist für den Betrieb eines FID Wasserstoff erforderlich, welcher mittels einer aufwändigen und somit kostenintensiven Gasinfrastruktur zur Verfügung gestellt werden muss.

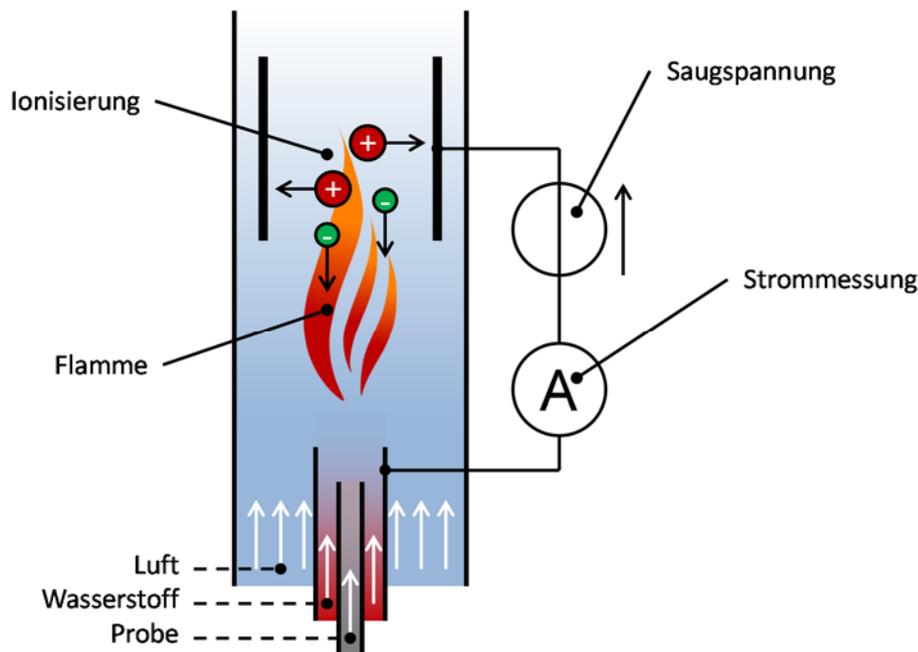


Abb. 1: Schematische Darstellung eines konventionellen FID

Ziel der Entwicklung war die Realisierung eines Sensorsystems basierend auf einem kostengünstigen, miniaturisierten FID in Kombination mit einer systeminternen Herstellung der Brenngase zu dessen Versorgung. Dabei werden die Brenngase (Wasserstoff und Sauerstoff) systemintern durch Elektrolyse erzeugt und für die Knallgasflamme im FID verwendet. Das Miniaturisierungsziel macht es gleichzeitig erforderlich, den Brenngasverbrauch des FID gegenüber konventionellen Lösungen zu reduzieren, um die Abmessungen des Elektrolyseurs zu limitieren.

Zur Lösung der Aufgabenstellung kommt die keramische Mehrlagentechnologie zum Einsatz. Mittels dieser Technologie können Mikrosysteme im Mehrfachnutzen (keramischer Wafer), durch Strukturieren und Metallisieren von keramischen Grünfolien, deren präzisen Stapeln sowie den gleichzeitigen Einbrand aller Strukturen zu einem monolithischen keramischen Verbund, erzeugt werden. Diese Systeme unterscheiden sich gegenüber anderen Mikrosystemtechnologien durch eine hohe thermische und chemische Robustheit sowie eine hohe Zuverlässigkeit durch ihren monolithischen Aufbau. Das befähigt sie insbesondere für Anwendungen in rauen Umgebungsbedingungen (in-situ-Anwendungen). Die Herstellung von Mikrosystemen in der Mehrlagenkeramiktechnologie erfolgt nach einer charakteristischen Prozessabfolge (Abb. 2).

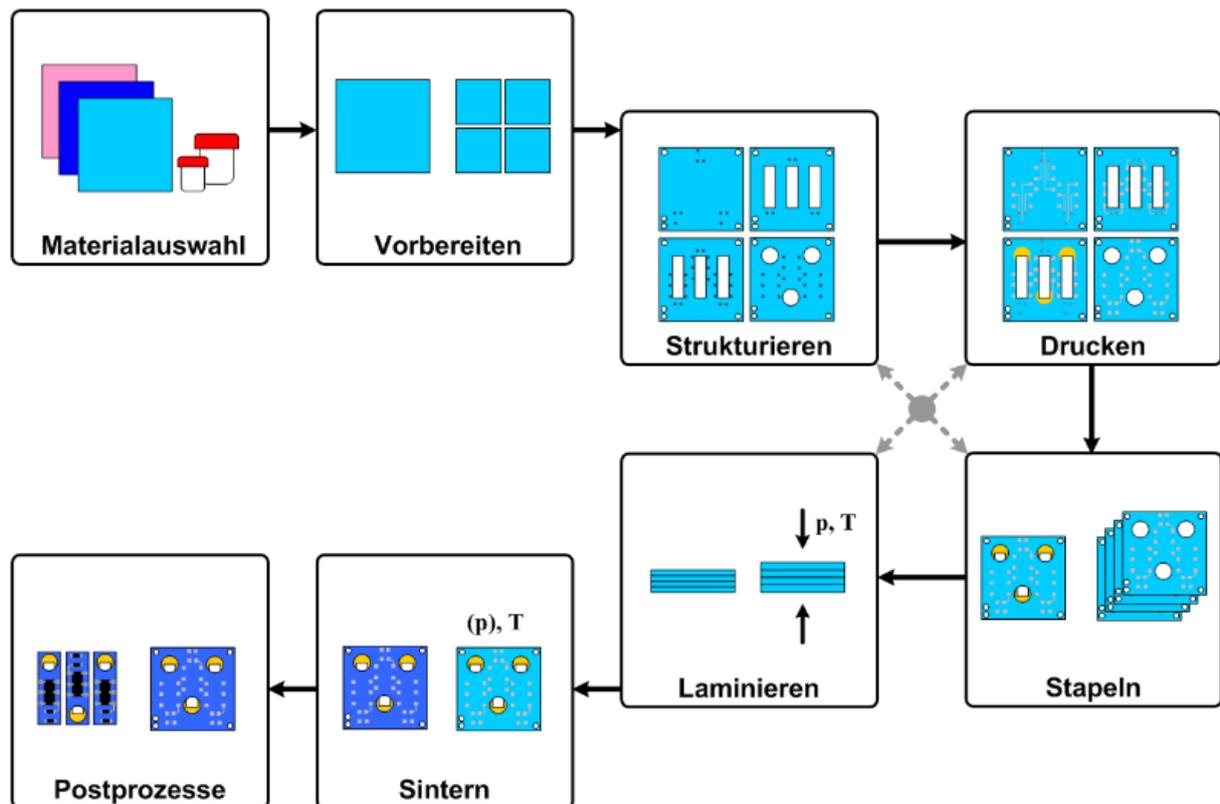


Abb. 2: Mehrlagenkeramischer Herstellungsprozess

Als Ergebnis entsteht eine monolithische keramische Komponente mit integrierten elektrischen, fluidischen, sensorischen und aktorischen Funktionsstrukturen. In Verbindung mit den erreichbaren Strukturgrößen von bis zu $50\ \mu\text{m}$ hinab bietet diese Technologie somit ein hohes Miniaturisierungspotenzial für typische feinwerktechnische Komponenten, bei vergleichbarer Funktionalität. Zudem erlaubt der Prozessablauf der Technologie die parallele Fertigung von mehreren gleichartigen Komponenten in einem Durchlauf (Mehrfachnutzen). Dies befähigt zu einer kosteneffizienten und reproduzierbaren Fertigung von großen Stückzahlen keramischer Mikrosysteme (bis ca. 100.000 Stück/a). Für die mechanische und elektrische Anbindung an die angrenzenden Systemebenen ist für die Mehrlagenkeramiktechnologie eine umfangreiche Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) etabliert.

2. Experimentelle Durchführung

Die hohen Anforderungen an die zu lösende Aufgabenstellung setzten ein streng methodisches Vorgehen basierend auf einem validen Entwurfsprozess und einem geradlinigen Entwicklungsablauf voraus. Nach Erarbeitung der Systemspezifikationen unter Berücksichtigung der Anforderungen an Technologie und Anwendung wurde im ersten Schritt ein geometrisches Modell erarbeitet, das alle spezifischen Funktionalitäten des zukünftigen Mikrosystems in sich trägt (Abb. 3).

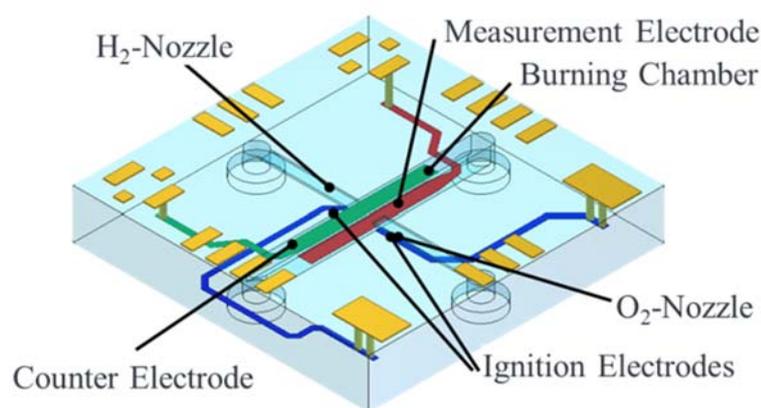


Abb. 3: Entwurf des FID auf Basis keramischer Mikrosystemtechnik

Der geometrische Entwurf wurde in ein geeignetes FEM-Modell (strömungsmechanisch-thermisch-reaktionskinetisch) überführt. Mit diesem Modell wurden anschließend Variantenrechnungen durchgeführt. Die erzielten Simulationsergebnisse wurden auf Ebene der Teilfunktionalitäten stichprobenartig empirisch validiert und daraus Designvarianten mehrlagenkeramischer Mikrosysteme abgeleitet. Auf dieser Grundlage wurden unter Verwendung verschiedener dielektrischer keramischer Basiswerkstoffe Versuchsmuster aufgebaut, analysiert, evaluiert und in Abhängigkeit der Evaluationsergebnisse in das übergeordnete sensorische System integriert.

3. Entwicklungsergebnisse

Die Anforderungen wurden durch die Miniaturisierung des FID sowie eine neuartige Brennergeometrie mit planaren Gegenstromdüsen unter Einsatz einer keramischen Mehrlagentechnologie gelöst (Abb. 4). Die Strukturgrößen des miniaturisierten FID im Submillimeterbereich ermöglichen den Betrieb einer sehr kompakten und kleinen Knallgasflamme. Dadurch kann der Brenngasverbrauch erheblich reduziert werden. Zugleich ermöglicht die neuartige Brennergeometrie den Einsatz von reinem Sauerstoff anstatt von Luft für die Erzeugung der Knallgasflamme. Der Verbrauch des oxidierenden Betriebsgases kann somit gleichsam reduziert werden. Trotz geringer zugeführter Probengasmengen erzielt der miniaturisierte FID aufgrund der Brennergeometrie eine hohe Auflösung.

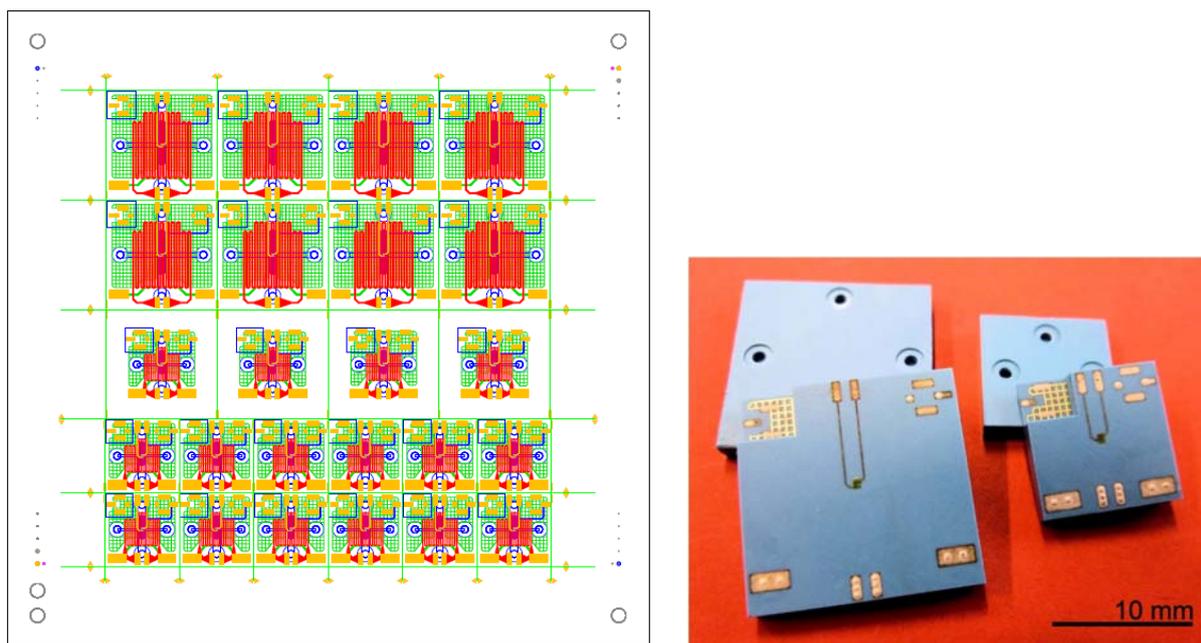


Abb. 4: Mikrosystemtechnischer Flammenionisationsdetektor in Mehrlagenkeramiktechnologie; Designvarianten auf einem keramischen Mehrfachnutzen (li.), Auswahl verschiedener Ausführungsvarianten (re.)

Für die Versorgung des mikrosystemtechnischen FID (μ FID) mit den Brenngasen (H_2 , O_2) kommt bei der entwickelten Lösung ein Wasser-Elektrolyseur in Kombination mit einem Wasserspeicher zum Einsatz. Der verwendete Elektrolyseurtyp benutzt eine Protonenaustausch-Membran (PEM) für die elektrochemische Spaltung des Wassermoleküls. Im Vergleich zu konkurrierenden Wasser-Elektrolyseuren zeichnet sich der PEM-Elektrolyseur durch einen einfachen Systemaufbau, einen hohen Wirkungsgrad und eine geringe Betriebstemperatur aus. Zudem ist er in der Lage reinen Wasserstoff zu erzeugen und benötigt keine Gefahrenstoffe als Betriebsmittel (vgl. alkalischer Wasser-Elektrolyseur). Für das fixierende Gehäuse der PEM-Komponente, bestehend aus beidseitigen Gasverteilerstrukturen, Stromsammlern und Dichtungen, wird wiederum die Mehrlagenkeramiktechnologie eingesetzt. Dieser Ansatz ermöglicht eine platzsparende Anordnung zur FID-Komponente durch die Vermeidung von thermomechanischen Spannungen sowie die Verwendung der gleichen Aufbau- und Verbindungstechniken. Zudem befähigt die Mehrlagenkeramiktechnologie zur weiteren Integration von sensorischen Elementen (u.a. Temperatur- und Drucksensoren) für eine noch präzisere Überwachung und Regelung des Elektrolyseprozesses. Den umgesetzten Aufbau zeigt Abb. 5.

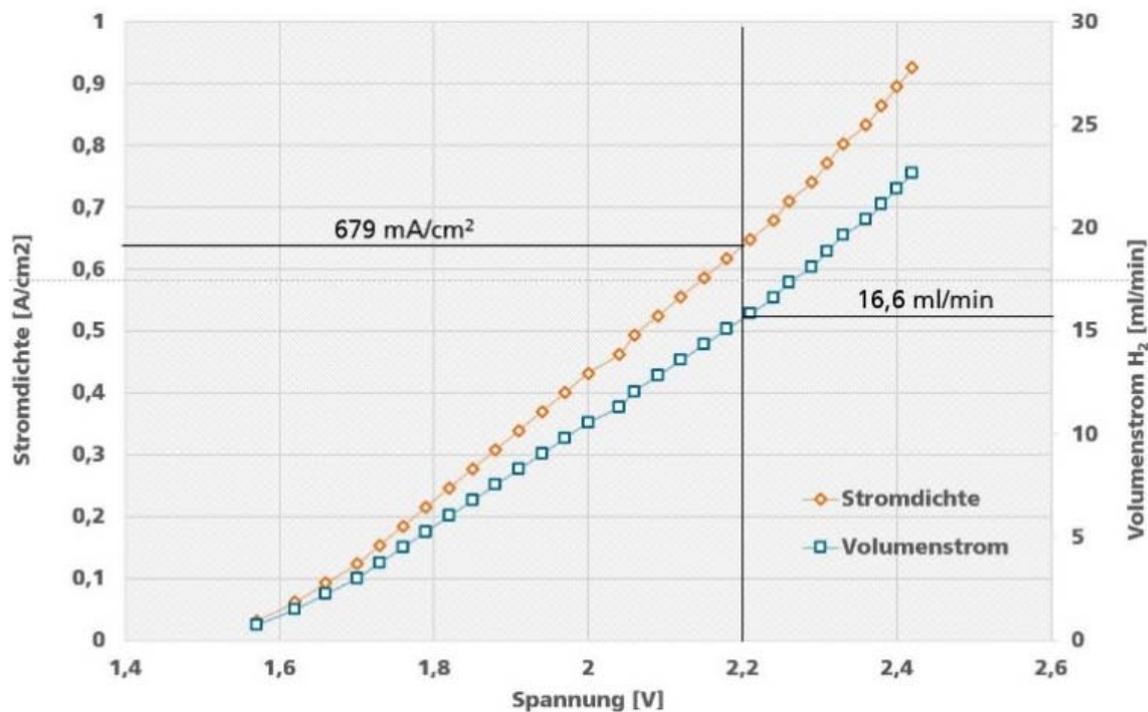
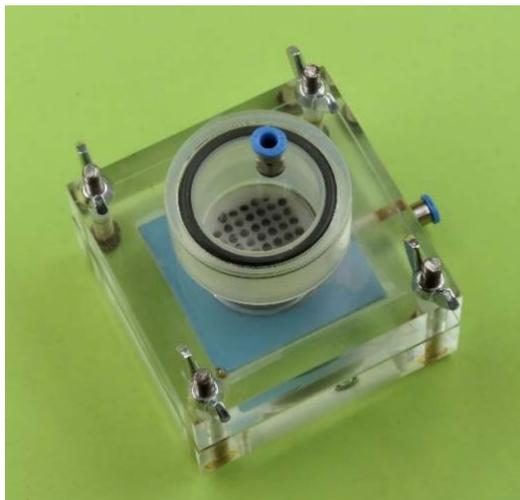


Abb. 5: Keramikbasierter PEM-Elektrolyseur; Ausführungsvariante (oben), Charakteristik verschiedener Entwicklungsrevisionen (unten)

Ein Bestandteil der Entwicklungsaktivitäten ist die Charakterisierung des Mikrosystems hinsichtlich seiner sensorischen Spezifika. Das umfasste die Ermittlung optimaler Arbeitspunkte hinsichtlich Betriebsgasverbrauch, Betriebsspannung und Sensortemperatur sowie die Bestimmung der Empfindlichkeit (Abhängigkeit Ionenstrom zu Kohlenwasserstoffkonzentration, des Signalrauschens und die sich daraus ergebende untere Nachweisgrenze. Die Untersuchungen zeigen, dass der Brenngasverbrauch bis auf 0,48 l/h H₂ abgesenkt werden kann. Der Sauerstoffgasverbrauch kann bis auf 0,24 l/h reduziert werden. Bei einer Polarisationsspannung von 40 V werden alle ioni-

sierten Kohlenstoffe aus der Flamme des FID extrahiert. Dies wurde somit als Arbeitspunkt für das Mikrosystem gewählt. Die relative Empfindlichkeit ist vom Betriebsgasverbrauch abhängig und kann bis 1,8 pA/ppm CH₄ gesteigert werden. Das Signalrauschen ist unabhängig vom Betriebsgasverbrauch und liegt im Bereich von 0,3 pA ($\pm 3\sigma$). Als untere Nachweisgrenze, eine vom Signalrauschen und der relativen Empfindlichkeit abhängige Größe, ergibt sich ein betriebsgasverbrauchabhängiger Wert von min. 0,2 mg/m³ (Kohlenstoffäquivalent) (Abb. 6).

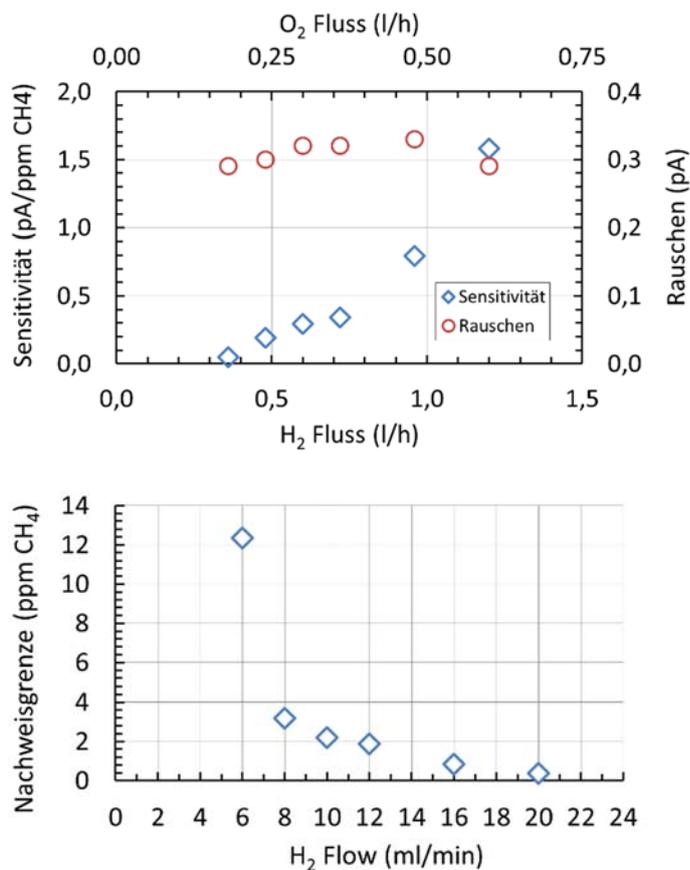


Abb. 6: Charakteristika des sensorischen Systems

4. Zusammenfassung

Da die notwendigen Betriebsgase des FID per systemintegrierter Elektrolyse erzeugt werden, kann der μ FID vollständig auf eine kostenintensive externe Gasinfrastruktur verzichten. Dies stellt zum einen ein erhebliches finanzielles Einsparungspotenzial dar und ermöglicht zum anderen den Betrieb eines FID an Stellen, an denen aufgrund fehlender Gasinfrastruktur bisher kein Betrieb möglich war. Darüber hinaus erlaubt die Miniaturisierung des FID und die damit verbundene vereinfachte Gasversorgung eine deutlich kompaktere Bauform des Gesamtsystems. Somit kann der μ FID nun zusätzlich auch an Stellen betrieben werden, an denen dies bisher bauförmbedingt überhaupt nicht oder nur eingeschränkt möglich war.

Der gasinfrastrukturunabhängige Betrieb und die kompaktere Bauform ermöglichen den Einsatz des μ FID damit auch in neuen Anwendungen. So wurde zum Beispiel im vom BMBF geförderten Projekt FIDEX die Verwendung dieses μ FID zur Überwachung städtischer Kanalisationsnetze mit dem Ziel des verbesserten Explosionsschutzes untersucht. Ein solcher Ansatz war bisher undenkbar.

Die Miniaturisierung des FID eröffnet aber auch die Möglichkeit eines mobilen Gerätes mit sehr langer Nutzungsdauer, z.B. für die Emissionskontrolle. Alle derzeit existierenden Lösungen für mobile Geräte sind aufgrund des hohen Gasverbrauchs der konventionellen FID in ihrer Nutzungsdauer stark limitiert und dadurch nur eingeschränkt verwendbar.

Danksagung

Das diesem Beitrag zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 13N13271 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

- [1] Zimmermann, S.; Wischhusen, S.; Müller, J.: Micro flame ionization detector and micro flame spectrometer. *Sensors and Actuators B*, vol. 63, 2000, S. 159-166.
- [2] Kuipers, W.; Müller, J.: Characterization of a microelectromechanical systems-based counter-current flame ionization detector. *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, 2011, S. 1891-1898.
- [3] Fraunhofer IKTS, Abteilung Hybride Mikrosysteme, Website der Arbeitsgruppe: Mikrosysteme LTCC/HTCC: https://www.ikts.fraunhofer.de/de/departments/electronics_microsystems/hybrid_micro_systems/Microsystems_LTCCHTCC.html, 07.02.2018.

Kontakt

Dr.-Ing. Steffen Ziesche
Gruppenleiter Mikrosysteme, LTCC und HTCC
Fraunhofer IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
E-Mail: steffen.ziesche@ikts.fraunhofer.de