

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246777 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433088**

(22) Data zgłoszenia: **2020.02.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.30 BUP 22/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.03 WUP 09/2025**

(51) MKP:

H01M 8/04 (2016.01)

G01N 27/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT WYSOKICH CIŚNIEŃ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**WOJCIECH KNAP, Podkowa Leśna, PL
TOMASZ SKOTNICKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jakub Siewewiesiuk, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Przepływowy układ zabezpieczający odbiornik paliwa wodorowego
oraz sposób zabezpieczania odbiornika paliwa wodorowego**

PL 246777 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest przepływowy układ zabezpieczający odbiornik paliwa wodorowego oraz sposób zabezpieczania odbiornika paliwa wodorowego.

Eksploatacja niektórych środków generowania energii z wodoru, zwłaszcza ogniw paliwowych wymaga stosowania wodoru o bardzo wysokiej czystości. Nawet niewielkie stężenia zanieczyszczeń mogą przekładać się na zredukowanie czasu bezawaryjnej pracy ogniwa paliwowego lub stopniową degradację jego parametrów. Ta właściwość ogniw paliwowych stanowi istotne ograniczenie w popularyzacji ich stosowania, z uwagi na fakt iż wodór łatwo ulega zanieczyszczeniu nie tylko w procesie produkcji, ale również przy składowaniu, przepompowywaniu i tankowaniu.

Najbardziej typowym zanieczyszczeniem z uwagi na reaktywność wodoru i obecność tlenu w otaczającej instalacje wodorowe atmosferze jest para wodna. Do zanieczyszczenia parą wodną dochodzi łatwo w procesie składowania i tankowania. Para wodna nie jest jednak jedynym zanieczyszczeniem przekładającym się negatywnie na eksploatację ogniw paliwowych a badania w zakresie szkodliwości innych substancji są stale prowadzone. Trudno przewidzieć ich ostateczne wyniki z uwagi na relatywnie niewielkie jak dotąd – upowszechnienie ogniw paliwowych.

Na prowadzących wodór przewodach paliwowych stosowane są układy pomiarowe, które pozwalają na wykrycie zanieczyszczeń. Przykład takiego układu ujawniono w publikacji zgłoszenia patentowego USA nr US3258896A. Na głównym przewodzie prowadzącym wodór zastosowano odgałęzienie z redukcją ciśnienia i strumień wodoru skierowano do układu sensorycznego, jak pokazano na pos. 1. Takie rozwiązanie nie jest wystarczające, bowiem w razie wykrycia zanieczyszczeń nie zapewnia odcięcia dopływu zanieczyszczonego wodoru do jego odbiornika, wobec czego odbiornik jest ekspozowany na szkodliwy wpływ tych zanieczyszczeń.

W stanie techniki znane są układy zabezpieczające ogniwa paliwowe w których na przewodzie zasilającym jest zapewniony zawór oraz układ sensoryczny zapewniający sygnał umożliwiający odcięcie dopływu wodoru w razie wykrycia przekroczenia określonych parametrów i tym samym ograniczający ekspozycję ogniwa paliwowego na szkodliwe warunki. Przykład takiego rozwiązania jest znany z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego opublikowanego za numerem CNI01120477A oraz amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20080318098A1, w którym ujawniono – pos. 2 przepływowy układ zabezpieczający ogniwa paliwowe zawierający przewód prowadzący paliwo wodorowe zamykany sterowanym zaworem, jednostkę centralną mającą wyjście sterujące połączone z wejściem sterującym zaworu oraz wejścia połączone z układem sensorycznym, zawierającym czujnik ciśnienia. W razie przekroczenia dopuszczalnej wartości ciśnienia paliwo wodorowe jest odcinane za pomocą zaworu.

W stanie techniki znane są liczne czujniki i układy pomiarowe pozwalające na analizę składu gazów. W szczególności znane są czujniki zapewniające możliwość analizy spektralnej subterahercowe, terahercowe, fotoniczne. Takie rozwiązania ujawniono m. in. w patencie amerykańskim nr US8748822B1, publikacjach międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2005095914A1, czy WO2016050577A1. Do badania składu i zanieczyszczeń gazów dość popularnie stosuje się spektrometry działające w różnych pasmach. Podział jest umowny ale z uwagi na stosowane techniki analizy widma wyróżnia się spektrometry subterahercowe działające w zakresie od ok 100 GHz do 1 THz, spektrometry terahercowe działające w zakresie od 1 THz do 10 THz oraz spektrometry fotoniczne działające w zakresie dalekiej podczerwieni, podczerwieni, promienia widzialnego a nawet ultrafioletu.

Możliwość zautomatyzowanego zabezpieczania odbiorników przed zanieczyszczonym wodorem jest znacznie utrudniona wskutek długiego czasu pomiędzy pobraniem próbki a wynikiem pomiaru. W rozwiązaniu według US3258896A zastosowano czujnik działający w oparciu o pomiar rezystancji termicznej gazu zawartego w komorze. Tego rodzaju pomiary trwają na tyle długo, że ewentualne zanieczyszczenia płynące do odbiornika w trakcie trwania pomiaru mogą mieć już znacząco negatywny wpływ. W przypadku tankowania pojazdu z ogniwami paliwowymi czas pracy czujnika wyklucza sprawne tankowanie lub czyni układ bezużytecznym.

Dodatkową wadą czujnika według US3258896A jest jego niewielka czułość, problem ten został zidentyfikowany w tym dokumencie a jako rozwiązanie wskazano czujniki chromatograficzne, oraz czujniki działające w oparciu o zjawisko jonizacji.

Maksymalne wskazane w US3258896A czułości to pojedyncze ppm (ang. parts per milion). Tymczasem stężenie zanieczyszczeń na poziomie większym niż 10^{-6} w proporcji molowej może być już

szkodliwe. Automatyczne zabezpieczenie przed zanieczyszczeniami w paliwie wodorowym wymaga rozwiązania problemu szybkości i czułości detekcji. Informacje dotyczące dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń są dostępne w normie 14687-2:2012 – tabelę zanieczyszczeń zacytowano na pos. 3. Tak szczegółowe badania można wykonać na etapie produkcji lub składowania – jednak w procesie tankowania szczegółowe określenie stężeń poszczególnych zanieczyszczeń jest bardzo trudne. W takich procesach jednak najłatwiej dochodzi do zanieczyszczenia parą wodną.

Celem wynalazku jest zapewnienie układu zabezpieczającego umożliwiającego odcięcie dopływu zanieczyszczonego wodoru do odbiornika, wykrywającego stężenia molowe na poziomie rzędu 1 ppm oraz dostarczającego wyników w czasie umożliwiającym swobodne tankowanie i przepompowywanie gazu.

Przepływowy układ zabezpieczający odbiornik paliwa wodorowego zawierający przewód do prowadzenia paliwa wodorowego zamykany zaworem zabezpieczającym, przy czym na przewodzie jest zapewniony układ odgałęzienia odprowadzający część paliwa wodorowego do układu sensorycznego oraz układ sterujący przyjmujący na wejściu sygnał z układu sensorycznego i mający wyjście dołączone do wejścia sterującego zaworu zabezpieczającego, charakteryzuje się tym, że układ sensoryczny zawiera szczelną komorę pomiarową w której znajduje się spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy oraz drugi spektrometr, przy czym drugi spektrometr wybrany jest z grupy zawierającej spektrometr terahercowy i fotoniczny. Pomędzy układem odgałęzienia a układem sensorycznym znajduje się zawór, zaś wylot zaworu jest połączony z wlotem komory pomiarowej układu sensorycznego a wylot komory pomiarowej jest zamykany drugim sterowanym zaworem do którego jest dołączona pompa, przy czym spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy ma pasmo pracy mieszczące się w zakresie od 100 GHz do 1000 GHz, a drugi spektrometr ma pasmo mieszczące się w zakresie od 1 THz do 3 THz. Dzięki takiej konfiguracji można prowadzić dokładne pomiary spektrometrii gazu za pomocą spektrometru subterahercowego, terahercowego lub fotonicznego, jednocześnie gwarantując stabilne warunki pomiaru niezależne od stanu gazu w przewodzie i zoptymalizowane dla czułości.

Układ korzystnie zawiera sygnalizator alarmowy podłączony do układu sterującego. Dzięki temu oprócz zabezpieczenia odbiornika można powiadomić obsługę o zanieczyszczeniu.

Zastosowanie dwóch spektrometrów jednocześnie zwiększa pewność detekcji zanieczyszczenia.

Sposób zabezpieczania odbiornika paliwowego obejmujący detekcję przekroczenia parametrów oraz odcinanie dopływu wodoru poprzez zamknięcie sterowanego zaworu, charakteryzuje się tym, że stosuje się w nim układ według wynalazku i za jego pomocą przeprowadza się pomiar regulując warunki wewnątrz komory układu sensorycznego za pomocą pierwszego lub drugiego zaworu oraz pompy a następnie uruchamia się spektrometr subterahercowy półprzewodnikowy i rejestruje się wynik albo uruchamia się zestaw spektrometrów, przy czym pomiar za pomocą spektrometru subterahercowego półprzewodnikowego przeprowadza się jako ostatni i rejestruje się wynik, a dopływ wodoru w przewodzie odcina się jeżeli wykryje się stężenie molowe zanieczyszczeń powyżej predefiniowanej wartości i rejestruje się wynik, a dopływ wodoru w przewodzie odcina się jeżeli stężenie molowe zanieczyszczeń przekroczy predefiniowaną wartość. W przypadku zastosowania zestawu spektrometrów, pomiar za pomocą czujnika subterahercowego półprzewodnikowego przeprowadza się jako ostatni.

Korzystnie pomiędzy pomiarami odpompowuje się wodór z komory roboczej układu sensorycznego a przed pomiarem otwiera się pierwszy zawór aż do uzyskania właściwego ciśnienia pomiarowego odczytywanego z manometru, następnie uruchamia się spektrometr i rejestruje się wynik, po czym otwiera się drugi zawór i za pomocą pompy odpompowuje się wodór z komory układu sensorycznego. Taki sposób ułatwia zabezpieczenie kolejnych pomiarów przed zniekształceniami wskutek zaburzania stanu gazu przez spektrometr subterahercowy.

Korzystnie odcięcie dopływu wodoru sygnalizuje się wysyłając sygnał alarmowy a predefiniowana wartość korzystnie odpowiada stężeniu molowemu $1e-6$.

Przedmiot wynalazku został ukazany w przykładach wykonania na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia schemat blokowy układu zabezpieczającego w przykładzie wykonania wynalazku, natomiast Fig. 2 schematycznie komorę pomiarową z czujnikami w układzie sensorycznym w przykładzie wykonania wynalazku.

Schemat blokowy urządzenia stanowiącego przykład wykonania przepływowego układu zabezpieczającego przed zanieczyszczeniami w paliwie wodorowym został ukazany na Fig. 1a. Układ zabezpieczający zawierający przewód H2 do prowadzenia paliwa wodorowego do odbiornika zamykany sterowanym zaworem zabezpieczającym VZ. Na przewodzie H2 jest zapewniony układ odgałęzienia T1 odprowadzający część paliwa wodorowego do układu sensorycznego K1 zawierającego komorę pomiarową z czujnikiem. Dobre efekty uzyskano stosując czujnik subterahercowy półprzewodnikowy o paśmie pracy mieszczącym się w zakresie od 100 GHz do 1000 GHz. Układ sensoryczny K1 znajduje się pomiędzy dwoma zaworami pierwszym V1 i drugim V2, dzięki czemu pomiar może się odbywać w ustalonych na dany moment warunkach. Do pomiaru ciśnienia w komorze pomiarowej stosuje się manometr M1. Jako pierwszy zawór V1 zastosowano zawór iglicowy z układem sterowania zaworu B1 połączonym z manometrem M1. Dzięki temu możliwe jest odmierzanie właściwego dla pomiarów ciśnienia z przewodu H2 bez względu na panujące w przewodzie H2 aktualne warunki: ciśnienie i prędkość przepływu. Dzięki temu odmierzając gaz pierwszym zaworem V1 uniezależnia się wynik pomiaru od zmian ciśnienia w przewodzie H2. Zastosowanie układu zaworów sterowanych elektronicznie i pompy P1 pozwala na precyzyjną regulację ciśnienia.

Dobrze sprawdzały się ciśnienia w zakresie od 5 do 20 mBAR. Dodatkowo zastosowano układ utrzymujący stałą temperaturę w komorze układu sensorycznego K1 pracujący pod kontrolą układu sterującego C1.

Dobre efekty uzyskiwano również z czujnikiem terahercowym, o paśmie mieszczącym się w zakresie od 1 THz do 3 THz. Czujniki terahercowe wykazywały większą czułość i zdolność rozróżniania szerszego spektrum substancji zanieczyszczających, chociaż pomiar za ich pomocą trwa dłużej. To są czujniki komplementarne, które mogą być lepsze dla niektórych zanieczyszczeń. Często jednak są mniej stabilne od czujników subterahercowych opartych wyłącznie na źródłach i detektorach elektronicznych, w których laserów się nie stosuje.

Układ sensoryczny K1 jest połączony z układem sterującym C1 generującym sygnał sterujący dla zaworu zabezpieczającego VZ. Zabezpieczenie odbiornika paliwa wodorowego polega na tym, że za pomocą układu sterującego C1 generuje się sygnał zamykający zawór sterowany VZ w sytuacji gdy za pomocą układu sensorycznego K1 wykryje się niedopuszczalne stężenia zanieczyszczeń. Dodatkowo układ zabezpieczający jest opcjonalnie zaopatrzony w sygnalizator A1, który wyzwala się zamykając zawór sterowany VZ. Układ sterujący C1 można również wykorzystać do sterowania pompą P1.

Doprowadzenie do układu sterującego C1 sygnału z manometru M1 pozwala uwzględnić ciśnienie w wyznaczaniu wyniku pomiaru, a także prowadzić pomiar dla różnych wartości ciśnienia. Układ sterujący C1 można również wykorzystać do sterowania pierwszym zaworem V1. Taką konfigurację ukazano na Fig. 1b. Sprzężenie pierwszego zaworu z manometrem M1 przez układ sterowania zaworu B1 lub przez układ sterujący C1 pozwala odmierzać ciśnienie w połączeniu z pracą pompy P1. Jej zastosowanie ułatwia właściwy dobór ciśnienia i pozwala odpompować zmierzony gaz i powtarzać pomiar w warunkach ciśnienia znacznie poniżej ciśnienia atmosferycznego.

Układ według wynalazku może pracować w trybie ciągłym lub w trybie sekwencyjnym.

W trybie sekwencyjnym układ według wynalazku pracuje w cyklu w którym w zamkniętej z obu stron pierwszym V1 i drugim V2 zaworem komorze układu sensorycznego K1 początkowo panuje próżnia, następnie układ napełnia się wodorem odmierzoną za pomocą pierwszego zaworu V1 otwierając na krótki czas w razie potrzeby kilkakrotnie aż do uzyskania właściwego ciśnienia pomiarowego. Następnie przeprowadza się pomiar i rejestruje się wynik po czym otwiera się drugi zawór V2 i za pomocą pompy P1 odpompowuje się wodór ponownie uzyskując w komorze pomiarowej próżnię. Pomiar można powtarzać uzyskując efekt próbkowania stężenia zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym.

W trybie ciągłym natomiast otwiera się częściowo pierwszy V1 iglicowy jednocześnie wymuszając pracę pompy P1. Zakres otwarcia pierwszego zaworu V1 iglicowego i ciąg pompy reguluje się tak że w komorze układu sensorycznego K1 powstaje tzw. stała próżnia z naciekiem dynamiczny. Dobrą i stabilizowaną wartość próżni dynamicznej uzyskuje się przez elektroniczną kontrolę pierwszego zaworu V1 iglicowego lub obu zaworów pierwszego V1 i drugiego V2. Taka konfiguracja okazała się szczególnie korzystna. Można ją utrzymywać nawet przez proste sprzężenie pierwszego zaworu V1 z manometrem a jednocześnie stan próżni z naciekiem dynamicznym zapewnia ciągłą wymianę gazu i stabilny stan sprzyjających warunków pomiarowych.

Taka konfiguracja umożliwia automatyzację zabezpieczeń. Spektrometry subterahercowe, terahercowe i fotoniczne okazały się dostatecznie szybkie i dostatecznie czułe. Zastosowanie takich spektrometrów w układzie z umieszczonymi naprzeciwko siebie zwierciadłami umożliwia wykonywanie pomiarów w komorze roboczej w której wiązka promieniowania wielokrotnie przemija tę samą próbkę gazu. Dzięki temu do wykrywania większości zanieczyszczeń nie jest konieczne zatężanie, czy inne czasochłonne procesy wymagane do określania i wykrywania niewielkich stężeń zanieczyszczeń.

Bardzo dobre efekty uzyskiwano przy jednoczesnym zastosowaniu w układzie sensorycznym dwóch a nawet trzech spektrometrów pracujących w jednej komorze pomiarowej układu sensorycznego K1. Schemat komory pomiarowej układu sensorycznego K1 z trzema spektrometrami ukazano na Fig. 2 wraz z pierwszym i drugim zaworem.

Komora pomiarowa układu sensorycznego K1 ukazana schematycznie na Fig. 2 składa się z próżniowej rury kwarcowej o średnicy wewnętrznej 42 mm i długości L wraz z oknami kwarcowymi w których umieszcza się źródła S1, S2, S3 i detektory D1, D2, D3 poszczególnych spektrometrów. Komory tego typu są powszechnie stosowane w spektroskopii, ze względu na niski poziom interferencji, niskie aktywności chemiczną i sorpcyjną kwarcu, jak również możliwość szybkiego i skutecznego oczyszczania komory podczas ogrzewania i pompowania próżniowego. W tym przypadku pewne straty powodowane podczas przejścia przez rozpraszanie fali elektromagnetycznej odgrywają korzystną rolę, zmniejszając wpływ interferencji związanych z wielokrotnymi odbiciami promieniowania od ścianek i końców komory. Znamca jest w stanie również zaproponować rutynowo rozwiązania alternatywne, przykładowo można zastosować również okna teflonowe, mylarowe lub inne dostosowane do zakresu pomiarowego.

Jako pierwszy spektrometr zastosowano spektrometr terahercowy ze źródłem S1 i detektorem D1 umieszczonymi przy otworach w oknach komory układu spektrometrów K1 i przy otworach w zwierciadłach L1, wykorzystujący miksowanie sygnałów i pracujący w paśmie mieszczącym się w zakresie od 1 THz do 3 THz. Przykład aplikowalnego spektrometru ujawniono w publikacji C. Flepp, S. Lfittjohann, A. Roggenbuck, A. Deninger, S. Nell en, T. Göbel, M. Jörgerl and R. Harigl pt. A cw-Terahertz Gas Analysis System with ppm 20 Detection Limits. Spektrometry takie są obecnie oferowane przez firmę Toptica.

Jako drugi zastosowano pracujący w dziedzinie czasu spektrometr fotoniczny ze źródłem S2 i detektorem D2 umieszczonymi przy otworach w oknach komory układu spektrometrów K1 i przy otworach w zwierciadłach L2.

Jako trzeci spektrometr zastosowano wspomniany wcześniej spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy o paśmie pracy mieszczącym się w zakresie od 100 GHz do 1000 GHz. Spektrometr ten pozwala na wyznaczanie koncentracji gazów i szybką analizę mieszaniny gazów na podstawie zmian absorpcji i emisji promieniowania przez cząstki wchodzące w skład gazu. Zakres częstotliwości promieniowania analizującego skład gazu jest dobrany tak by pokrywać charakterystyczne linie absorpcji zanieczyszczeń i dlatego pozwala na identyfikację i rozróżnienie tych gazów w zanieczyszczonym wodrze. Badania dokonywane są przy użyciu komory optycznej (wnęki optycznej) zapewnionej w komorze układu sensorycznego K1 rozmieszczonej pomiędzy zwierciadłami L3. W komorze zapewnia się kontrolowane warunki: ciśnienie, objętość, temperatura odpowiednie dla analizy absorpcji i emisji promieniowania. Procesem pomiarowym steruje układ sterujący C1. Pomiarowi bezpośredniemu podlegają nie absolutne wartości współczynników absorpcji/emisji, lecz ich zmiany wywołane przełączaniem fazy i/lub częstotliwości promieniowania efekty przejściowe. Czułość spektrometrów opartych na efektach przejściowych zbliża się do granic teoretycznych, a ich rozdzielczość jest ograniczona tylko przez efekt Dopplera, który w układzie zamkniętym z obu stron zaworami V1 i V2 praktycznie nie zachodzi. Można zastosować spektrometr ze zmienną częstotliwością – np. ujawniony w V. Vaks, E. Domracheva, E. Sobakinskaya, and M. Chernyaeva, „High precise terahertz spectroscopy for noninvasive 20 medicine diagnostics,” *Photonics & Laser s in Medicine*, vol. 3, no. 4, pp. 37–380, Sept. 2014, lub spektrometr ze zmienną fazą np. ujawniony w artykule V. L. Vaks, E. G. Domracheva, E. A. Sobakinskaya, and M. B. Chernyaeva, „Exhaled breath analysis: physical methods, instruments, and medical diagnostics” *Physics Uspekhi*, vol. 57, no. 7, pp. 684 701, July 2014.

Źródła S1, S2, S3 i detektory D1, D2, D3 są połączone z układem kontrolno-sterującym C1 i pracują pod jego kontrolą. Połączeń dla uproszczenia nie ukazano na rysunkach. Układ kontrolno-sterujący C1 służy zarówno do wyzwalania działania źródła jak i do odbierania i przetwarzania wyników pomiaru oraz sterowania pracą zaworów. Przy zastosowaniu zestawu spektrometrów ważnym jest aby

spektrometr subterahercowy był włączany w każdej próbie jako ostatni, ponieważ jego działanie aktywuje gaz i wpływa na działanie pozostałych spektrometrów.

Dla spektrometru działającego w trybie przemiatania częstotliwości, dokładność podczas określania wartości chwilowej częstotliwości źródła promieniowania nie powinna przekraczać 10^{-6} . Taka dokładność jest osiągnięta przy pomocy układu PLL. Sygnał sterowania częstotliwością źródła umieszcza się na specjalnym wejściu referencyjnym. PLL dla źródła/generatora odbywa się za pomocą syntezy odniesienia o wysokiej stabilności częstotliwości. 16-bitowy przetwornik ADC o dużej szybkości jest używany do formowania sygnału przemiatania – kształt napięcia sterującego bliski do trójkątnego – sterującego przemiataniem częstotliwości generatora sygnału podlegającego powieleniu dla uzyskania promieniowania pomiarowego S3. Moduł detektora D3 zawiera rejestrującą kamerę na bazie falowodowego detektora z diodą Schottky'ego, niskoszumowy przedwzmacniacz z obwodem polaryzacji detektora oraz filtr dolnoprzepustowy (ang. low pass filter, LPF). Mierząc wyprostowane napięcie stałoprądowe DC (ang. direct current) detektora (na wejściu LPF), można określić natężenie linii widmowych bez żadnych wstępnych kalibracji. Sygnał z wyjścia przedwzmacniacza dochodzi do wejścia bardzo szybkiego przetwornika analogowo-cyfrowego, a następnie do bardzo szybkiej cyfrowej pamięci, w których spektroskopowe sygnały są sumowane i uśredniane. Następnie dane są przenoszone do układu sterującego C1, gdzie uśrednianie może być kontynuowane. Spójne gromadzenie sygnałów pozwala zwiększyć stosunek sygnału do szumu, a więc czułość pomiarów spektroskopowych.

Wypraktykowana dopuszczalna wartość zanieczyszczeń to 10^{-6} zapisywane również jako $1e^{-6}$ lub 1 ppm. Eksperymentalnie stwierdzono, że zużycie ogniwi paliwowych związane z akumulacją w takich stężeniach nie odbiega od zużycia innych elementów wobec czego nie przekłada się na drastyczne zredukowanie czasu eksploatacji ogniwa paliwowego. Inne odbiorniki paliwa wodorowego cechuje inna wrażliwość. W miarę rozwoju i udoskonalania ogniwi paliwowych i ich elementów niewykluczone, że wzrost niezawodności innych elementów narzuci jeszcze bardziej surowe wymagania na czystość wodoru. Dodatkowo w związku z relatywnie niewielką popularyzacją ogniwi wpływ poszczególnych substancji na odbiorniki paliwa wodorowego nie jest jeszcze dobrze zbadany. Skonstruowana w tym zakresie norma 14687-2:2012 jest kłopotliwa w realizacji z uwagi na trudności w badaniu w czasie rzeczywistym wszystkich wskazanych w niej zanieczyszczeń zamiast niej stosuje się zbiorczą roboczą wartość $1e^{-6}$. Zastosowanie w układzie sensorycznym obu spektrometrów: spektrometru subterahercowego i terahercowego zapewnia taką możliwość.

Zgodnie z wynalazkiem w zależności od potrzeb można stosować pełne spektrum czujników optycznych w tym podczerwonych (bliska i daleka podczerwień) i ultrafioletowych, a także na pasmo widzialne. Czułość przyrządu może być dodatkowo powiększona poprzez zastosowanie układu zatażającego przed układem sensorycznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Przepływowy układ zabezpieczający odbiornik paliwa wodorowego zawierający przewód (H_2) do prowadzenia paliwa wodorowego zamykany zaworem zabezpieczającym (VZ), przy czym na przewodzie (H_2) jest zapewniony układ odgałęzienia (T) odprowadzający część paliwa wodorowego do układu sensorycznego (K1) oraz układ sterujący (C1) przyjmujący na wejściu sygnał z układu sensorycznego (K1) i mający wyjście dołączone do wejścia sterującego zaworu zabezpieczającego (VZ) **znamienny tym**, że układ sensoryczny (K1) zawiera szczelną komorę pomiarową, w której znajduje się spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy oraz drugi spektrometr, przy czym drugi spektrometr wybrany jest z grupy zawierającej spektrometr terahercowy i fotoniczny, a pomiędzy układem odgałęzienia (T1) a układem sensorycznym (K1) znajduje się zawór (V1) zaś wylot zaworu (V1) jest połączony z wlotem komory pomiarowej układu sensorycznego (K1) a wylot komory pomiarowej jest zamykany drugim sterowanym zaworem (V2), do którego jest dołączona pompa (P1), przy czym spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy ma pasmo pracy mieszczące się w zakresie od 100 GHz do 1000 GHz, a drugi spektrometr ma pasmo mieszczące się w zakresie od 1 THz do 3 THz.
2. Przepływowy układ zabezpieczający według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sygnalizator alarmowy (A1) podłączony do układu sterującego (C1).

3. Sposób zabezpieczania odbiornika paliwowego obejmujący detekcję przekroczenia parametrów oraz odcinanie dopływu wodoru poprzez zamknięcie sterowanego zaworu, **znamienny tym**, że stosuje się w nim układ jak określono w zastrz. 1 albo 2 i za jego pomocą przeprowadza się pomiar regulując warunki wewnątrz komory układu sensorycznego (K1) za pomocą pierwszego (V1) lub drugiego (V2) zaworu oraz pompy (P1) a następnie uruchamia się spektrometr subterahercowy, półprzewodnikowy i rejestruje się wynik albo uruchamia się zestaw spektrometrów, przy czym pomiar za pomocą spektrometru subterahercowego półprzewodnikowego przeprowadza się jako ostatni i rejestruje się wynik, a dopływ wodoru w przewodzie (H2) odcina się jeżeli stężenie molowe zanieczyszczeń przekroczy predefiniowaną wartość.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że pomiędzy pomiarami odpompowuje się wodór z komory roboczej układu sensorycznego (K1) a przed pomiarem otwiera się pierwszy zawór (V1) aż do uzyskania właściwego ciśnienia pomiarowego odczytywanego z manometru (M1), następnie uruchamia się spektrometr i rejestruje się wynik, po czym otwiera się drugi zawór (V2) i za pomocą pompy (P1) odpompowuje się wodór z komory układu sensorycznego (K1).
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że odcięcie dopływu wodoru sygnalizuje się wysyłając sygnał alarmowy.
6. Sposób według zastrz. 3 albo 4 albo 5, **znamienny tym**, że predefiniowana wartość odpowiada stężeniu molowemu $1e^{-6}$.

Lp.	Nazwa zanieczyszczenia	Skrót	Maksymalna dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń
1	Woda	H ₂ O	5 µmol/mol
2	Węglowodory	CH ₄ i C _y H _x	2 µmol/mol
3	Tlen	O ₂	5 µmol/mol
4	Hel	He	300 µmol/mol
5	Azot i argon	N ₂ i Ar	100 µmol/mol
6	Tlenek węgla	CO	2 µmol/mol
7	Dwutlenek węgla	CO ₂	0,2 µmol/mol
8	Związki siarki (siarkowodór i pozostałe)	H ₂ S	0,004 µmol/mol
9	Formaldehyd	HCHO	0,01 µmol/mol
10	Kwas mrówkowy	HCOOH	0,2 µmol/mol
11	Amoniak	NH ₃	0,1 µmol/mol
12	Fluorowce	HF, HCl, HBr	0,05 µmol/mol
13	Pyły i związki stałe	-	1 mg/kg

Pos. 3 Dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń

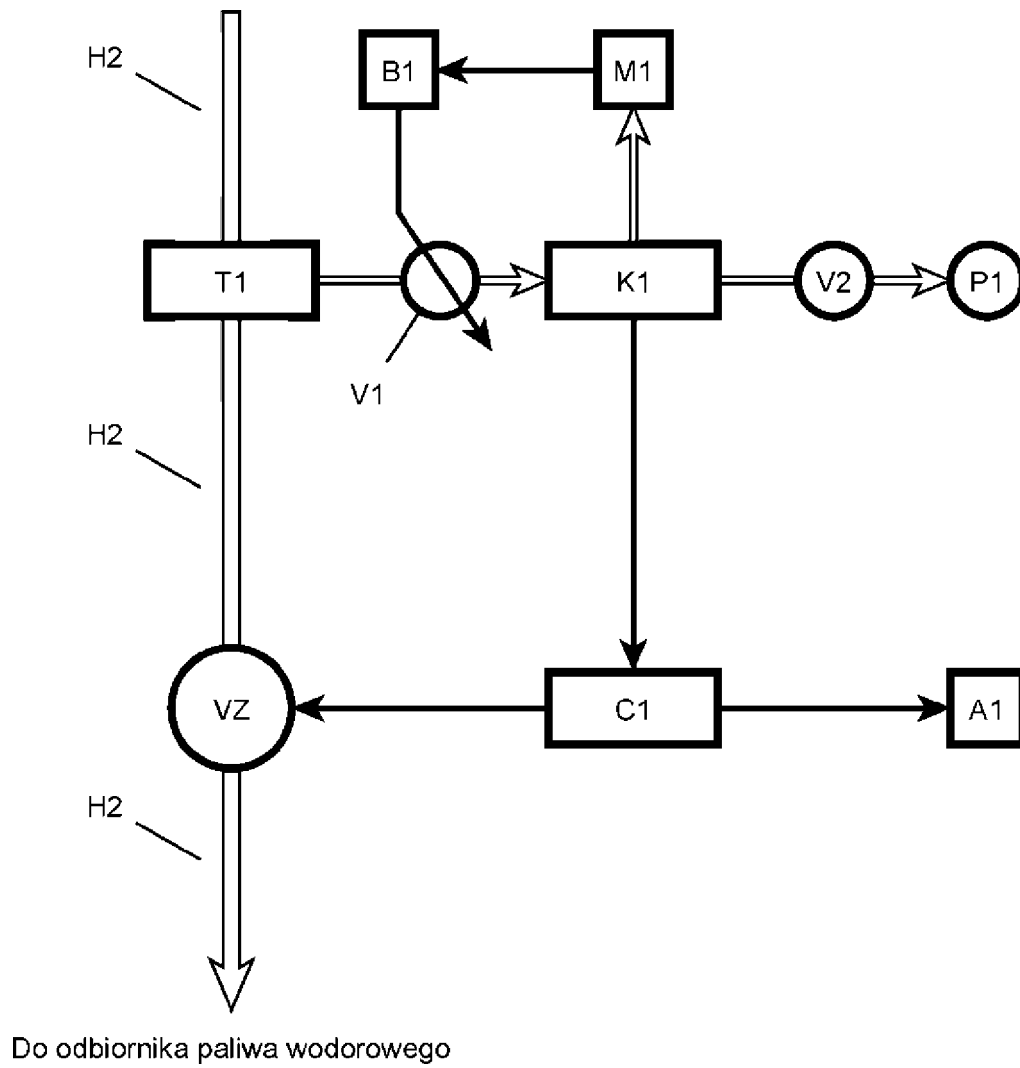


Fig. 1a

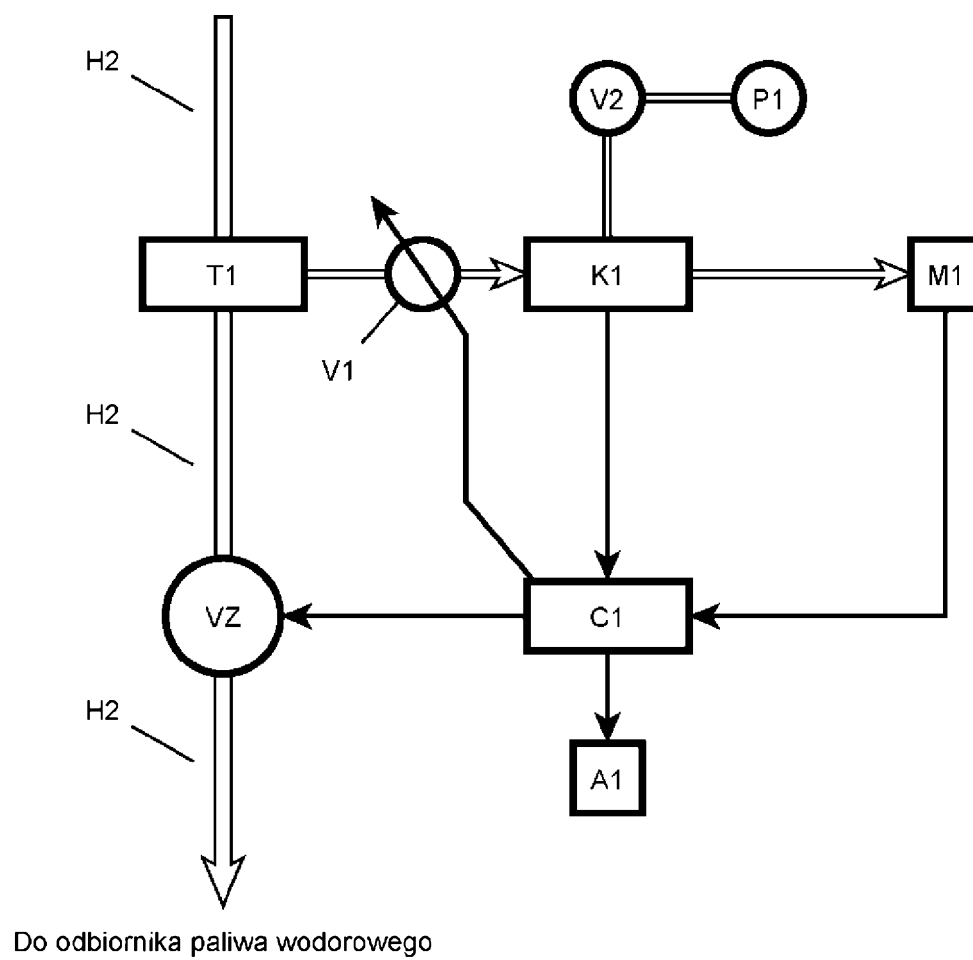


Fig. 1b

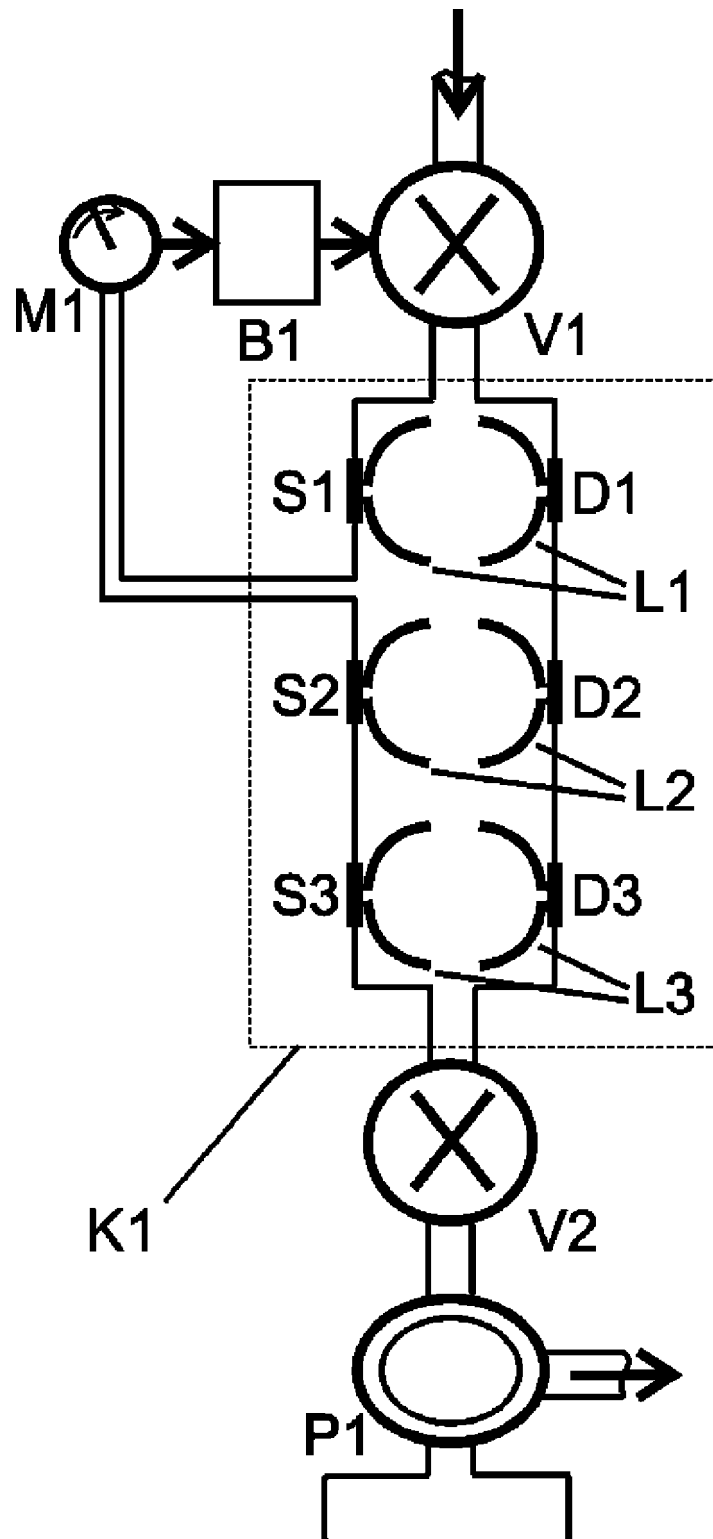


Fig. 2