



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844656 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

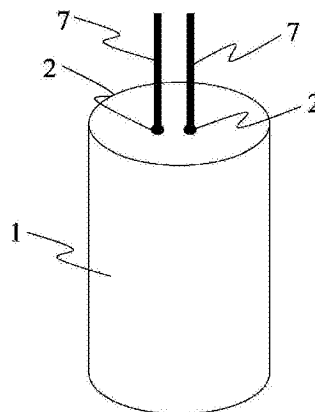
(21) 申请号 201180016222. 7
 (22) 申请日 2011. 02. 28
 (30) 优先权数据
 102010003710. 9 2010. 04. 08 DE
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 09. 26
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2011/052913 2011. 02. 28
 (87) PCT国际申请的公布数据
 WO2011/124419 DE 2011. 10. 13
 (73) 专利权人 恩德莱斯和豪瑟尔两合公司
 地址 德国毛尔堡
 (72) 发明人 谢尔盖·洛帕京 托马斯·尤林
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 张焕生 谢丽娜
 (51) Int. Cl.
 G01N 27/22(2006. 01)
 B01D 53/26(2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 101166970 A , 2008. 04. 23, 全文 .
 DE 3802751 C2 , 1989. 08. 10, 全文 .
 EP 0872727 A1 , 1998. 04. 17, 全文 .

US 2002/0021117 A1 , 2002. 02. 21, 说明书
 第 1 页第 1 段 .
 US 3263492 A , 1966. 08. 02, 全文 .
 US 4546442 A , 1985. 10. 08, 说明书第 5 栏
 第 44 行至第 8 栏第 17 行及附图 2 .
 US 4654598 A , 1987. 03. 31, 全文 .
 US 4876890 A , 1989. 10. 31, 说明书第 1 栏
 第 1 段至第 2 栏第 4 段、第 76 栏第 3 段和第 77 行
 第 5 段至第 78 行倒数第 1 段以及附图 1-2 所示 .
 WO 0190732 A2 , 2001. 11. 29, 全文 .
 Chien-Tsung Wang et al.. Humidity
 sensors based on silica nanoparticle
 aerogel thin films. 《Sensors and actuators
 B》. 2005, 第 107 卷 (第 1 期), 正文第 402 页第
 1 栏第 1 段、第 403 页第 2 栏第 1 段至第 404 页第
 1 栏第 3 段及图 1 .
 K. Alberti et al.. Zeolites as sensitive
 materials for dielectric gas sensors.
 《Sensors and actuators B》. 1994, 第 21 卷 (第
 1 期), 39-50 页 .
 李隆玉 等. 基于 Si-NPA 的 BaTiO₃ 薄膜的电
 容湿敏性能研究. 《传感技术学报》. 2007, 第 20
 卷 (第 12 期), 2558-2562 页 .
 审查员 蒋佳春
 权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 7 页

(54) 发明名称
 用于确定吸附剂材料中包含的被吸附物质的
 份额的方法和装置

(57) 摘要
 本发明涉及用于测定用作吸附剂材料的沸
 石、沸石组合物或硅胶的成形体、颗粒状材料或粉
 末中包含的被吸附物质的份额的方法。本发明的
 特征在于,对于吸附剂材料以成形体 (1) 的形
 式存在的情况,把至少两个电极 (2) 彼此间隔开
 地布置该在成形体 (1) 的表面 (3, 4, 5, 6) 上和 /
 或牢固地插入该成形体 (1) 中;对于吸附剂材料
 以粉末或颗粒 (9) 的形式存在的情况,把用相同
 材料制成的相应的成形体 (1) 持久地插入粉末
 或颗粒 (9) 中;向电极 (2) 供应交变电流,由此确定电

参数;并且基于所述参数确定吸附剂材料的饱和
 度。此外,本发明涉及相应的装置。



1. 用于测定在用作吸附剂材料的沸石、沸石组合物或硅胶的颗粒状材料或粉末中包含的被吸附物质的份额的方法,包括:

用与所述吸附剂材料相同的材料制备成形体;

把至少两个电极彼此间隔开地施加在该成形体的表面上和 / 或牢固地插入该成形体中;

把该成形体持久地插入所述颗粒状材料或粉末中;

向所述电极供应交变电流,由此确定作为所述吸附剂材料的电特性变量的电容和 / 或损耗系数 $\tan \delta$; 以及

基于所确定的电特性变量,确定所述吸附剂材料中被吸附物质的份额和所述吸附剂材料的饱和度。

2. 权利要求 1 的方法,其中,向所述电极供应频率在 1 和 100kHz 之间的交变电流。

3. 权利要求 1 至 2 之一的方法,其中,以烧结法、压制法和 / 或 CIM 法来制备被插入颗粒状材料或粉末中的所述成形体。

4. 用于从环境吸附至少一种物质并且用于测定吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额的装置,该装置包括:

用作所述吸附剂材料的沸石、沸石组合物或硅胶的颗粒状材料或粉末;

用与所述吸附剂材料相同的材料制成的成形体,该成形体被持久地插入所述颗粒状材料或粉末中,

至少两个电极,被彼此间隔开地设置在该成形体的表面上和 / 或被牢固地插入该成形体中;

电子单元,所述电子单元向电极供应交变电流,并由此确定作为所述吸附剂材料的电特性变量的电容和 / 或损耗系数 $\tan \delta$;

其中,所述电子单元基于所确定的电特性变量来确定所述吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额和所述吸附剂材料的饱和度。

5. 权利要求 4 的装置,其中,所述吸附剂材料具有孔隙。

6. 权利要求 4 的装置,其中,以烧结法和 / 或压制法或 CIM 法制备由吸附剂材料构成的所述成形体 (1)。

用于确定吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于测定在用作吸附剂材料的沸石、沸石组合物或硅胶的成型体、颗粒状材料或粉末中包含的被吸附物质的份额的方法。此外,本发明涉及相应的装置。所述被吸附物质例如是水或气体。

背景技术

[0002] 为了使某种物质保持远离位于基本封闭的容积中的某种元件,其中这种元件可以被这种物质损害,已知的是在所述容积中引入固体或颗粒状材料形式的吸附剂,其中所述吸附剂收集所述物质,并因此使它保持远离所述元件。例如,电子元件对凝结出来的湿气敏感。吸湿性插入物被安排在共享的壳体中非常邻近所述元件的地方,从空气中抽取水分,从而防止水分凝结出来。已知的吸附剂包括例如沸石和硅胶。然而,吸附剂的收集能力有限,因此需要知道饱和度。

[0003] 为了测定散装物品中的含水量,从 DE 19717711A1 知道具有通过居间空间彼此间隔开的两个电极的测量元件。在将所述测量元件引入散装物品的情况下,所述居间空间填充有散装物品,因此,通过对传导性的后续测量,可以测定散装物品的含水量。这种方法的缺点是,测量的质量取决于中空空间被散装物品填充得有多均匀。这种方法不适合于测定气体含量。

[0004] 从 DD 135241 知道一种测定固体内部含水量的测量用电容器。在固体物质中钻孔,并在需要时,将测量用电容器插入钻孔中。为了测量,将测量用电容器的电极压在钻孔的壁上,供应高频交变电压并测量电容,并由此测定含水量。该发明的缺点是测量用电容器的尺寸和钻孔必须相互匹配。在固体具有较小尺寸或特殊形式的情况下,不可能测量。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供容易的方法和相应的装置,利用这种方法和装置可通过用作吸附剂材料的沸石、沸石组合物或硅胶从环境中吸附物质,此外,可以测定所述吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额。

[0006] 通过下述方法实现所述目的,在该方法中,对于吸附剂材料以成型体的形式存在的情况,把至少两个电极彼此间隔开地施加在该成型体的表面上和 / 或牢固地插入该成型体中;对于吸附剂材料以粉末或颗粒的形式存在的情况,用相同材料制备成型体,把至少两个电极彼此间隔开地施加在该成型体的表面上和 / 或牢固地插入该成型体中,并把该成型体持久地插入所述粉末或颗粒状材料中;向所述电极供应交变电流,由此确定作为所述吸附剂材料的电特性变量的电容和 / 或损耗系数 $\tan \delta$; 并且,基于所确定的电特性变量,确定吸附剂材料中的被吸附物质的份额和吸附剂材料的饱和度。

[0007] 在此情况下,布置所述两个电极以使它们形成电容器。所述电容器用于确定所述电特性变量,所述电特性变量取决于在吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额并与这种份

额具有独特的关系。以这种方式,可以得到关于已收集的被吸附物质的量的信息。在知道吸附剂材料的最大饱和度的情况下,由此还可确定吸附剂材料对于待吸附物质的剩余负荷容量。通过连续测量,或按短时间间隔反复测量,可以监测吸附剂材料的饱和度。被吸附物质包括例如水或极性的气态分子。

[0008] 所述方法包括电容或损耗系数 $\tan \delta$ 用作电特性变量这样的特征。同样,有可能确定电容和损耗系数两者,尤其是当吸附了两种不同物质并测定它们各自的份额时。在这种情况下,损耗角 δ 的损耗系数 $\tan \delta$ 是指有功功率(resistive power)与无功功率(reactive power)的比率,并与电极的几何形状和在其中和 / 或其上布置了这些电极的成形体的几何形状无关。可以用以下方式根据试验电容器——即被供应了交变电压的电极——的电流和电压之间的相移 Φ 来确定损耗系数 $\tan \delta$:

[0009]

$$\tan \delta = \tan (\pi / 2 - \varphi)。$$

[0010] 吸附剂材料的饱和度 α 可从损耗系数 $\tan \delta$ 直接确定。类似地,在电容测量的情况下,介电常数是饱和度的量度。介电常数和相应的电容、以及损耗系数也受到不同的被吸附物质不同程度的影响,因为不同的被吸附物质具有不同的极性程度。

[0011] 在其他实施方式中,向电极供应频率在 1 和 100kHz 之间的交变电流。尤其是沸石作为吸附剂材料时,这个范围尤为有利,因为在这个频率范围中的饱和沸石的损耗系数 $\tan \delta$ 几乎与测量频率无关,因此确保了测量的稳定。

[0012] 在有利的实施方式中,以烧结法、压制法和 / 或 CIM (陶瓷注射成型) 法制备被插入颗粒状材料或粉末中的成形体。如果吸附剂材料是沸石,那么优选从沸石与粘合剂的混合物制备成形体。

[0013] 本发明的目的还涉及用于从环境吸附至少一种物质的装置——该装置包含用作吸附剂材料的沸石、沸石组合物或硅胶的成形体、颗粒状材料或粉末,并且该装置用于测定所述吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额——所述目的通过包括以下的特征来实现:在吸附剂材料作为成形体存在的情况下,把至少两个电极彼此间隔开地施加在该成形体的表面上和 / 或牢固地插入该成形体中;在所述吸附剂材料以粉末或颗粒状材料的形式存在的情况下,把用相同材料制成的成形体持久地插入所述粉末或颗粒状材料中;其中把至少两个电极彼此间隔开地施加在该成形体的表面上和 / 或持久地插入该成形体中;电子单元与所述装置相关联,所述电子单元向电极供应交变电流,并由此确定作为所述吸附剂材料的电特性变量的电容和 / 或损耗系数 $\tan \delta$; 并且所述电子单元基于所确定的电特性变量来测定吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额和吸附剂材料的饱和度。换句话说,基于所述电特性变量,可确定吸附剂材料的转化度 α 或饱和度。

[0014] 因此,本发明的装置除了收集待吸附的物质之外,还能够进行状态判断,并从而产生关于作为吸附剂的剩余寿命期的信息。这是极为重要的,特别是在装置与预测性维护有关的应用的情况下,所述预测性维护是关于保护过程设备的元件对抗待吸附物质的沉积。由于早期警报,所述装置可以在吸附材料完全饱和之前被新装置代替,因此不再需要保证针对被吸附物质的防护。

[0015] 在一种实施方式中,吸附剂材料是沸石或由沸石和粘合剂构成的组合物。相应地,成形体是沸石陶瓷体,或从沸石和粘合剂的组合物制备的陶瓷体,其中所述粘合剂是粘土

状物质。沸石具有的晶体结构含有相对大的中空空间和通道,相应大小的分子可以渗透和被吸附到其中。尤其是强极性分子被沸石吸附,因为这样的分子与沸石中的氧原子形成稳定的键。水分子是一个这样的实例。出于这个原因,沸石特别适合于吸附水分。本发明对所包含的一种或多种被吸附物质的份额的测定利用了被吸附物质改变基础材料材料性质的这一事实。

[0016] 在本发明的其他实施方式中,测量元件的制造方式使得测量元件的材料具有孔隙。所述孔隙有利于气态物质的进入和吸附。

[0017] 在本发明的优选实施方式中,以烧结法和 / 或压制法或 CIM (陶瓷注射成型) 法制备由吸附剂材料构成的成形体。通过这些方法,可以用粉末状材料制备具有任何形式以及需要的预定密度的成形体。

[0018] 在其他实施方式中,所述成形体呈圆盘形、环形、棱柱形或圆柱形。在这样的情况下,它可以同等地为实心体或空心体。

[0019] 在本发明测量元件的进一步发展中,把电极以扁平或条形涂层的形式施加在成形体的表面上。

[0020] 在本发明的其他实施方式中,所述被吸附物质是水、氨、硫化氢、二氧化碳、臭氧和 / 或氟化氢。

[0021] 在一种实施方式中,本发明的装置用于测定或监测吸附剂材料的饱和度,所述吸附剂材料以颗粒状材料或粉末的形式位于容器中。例如,包括储存容器,吸附剂材料在它进一步加工之前作为原材料位于所述储存容器中。引入用于监测吸附剂材料在加工之前被待吸附物质饱和的程度的装置,保证了最终产品的足够吸附容量。

[0022] 在其他实施方式中,本发明的装置被用作用于收集过程设备中的水分的可更换插入物。在 EP 01464923A1 中,描述了在流量测量用过程设备的壳体内部中的湿气凝结问题。在 EP 01464923A1 中提出的解决方案包括监测壳体内部的相对湿度和温度,并检查它们作为时间函数的变动,从而可识别即将发生的凝结,并可以输出警报。因为在正常情况下,所述壳体表现为气密方式,因此,这样的警报通常与壳体中未密封的位置有关。在沉积在电子器件上的凝结物能够导致其无法运转之前,可以将未密封的位置检出并密封,或可以更换测量传感器。被安装在这样的过程设备的壳体内部的本发明装置是一种改进的替代品。所述吸附剂材料吸附渗透到所述壳体中的水分,直到变成饱和的点。通过借助于插入或施加的电极来测定饱和度,当吸附剂材料达到一定的饱和度并需要更换时,能够产生警报。

附图说明

[0023] 现在将根据附图更详细地解释本发明,其中:

[0024] 图 1 是本发明装置的应用的第一个实施例;

[0025] 图 2 是本发明装置的应用的第二个实施例;

[0026] 图 3 示意性示出了具有插入的电极的由吸附剂材料构成的实心圆柱体;

[0027] 图 4a 示意性地示出了具有第一种扁平电极布置的由吸附剂材料构成的空心圆柱体;

[0028] 图 4b 示意性地示出了具有第二种扁平电极布置的由吸附剂材料构成的空心圆柱体;

- [0029] 图 4c 示意性地示出了根据图 4a 所述的布置的接触变体的截面；
- [0030] 图 5 示意性地示出了具有颗粒状吸附剂材料的容器和插入的圆盘形成形体；
- [0031] 图 5a 示意性地示出了具有第一种电极布置的圆盘形成形体；
- [0032] 图 5b 示意性地示出了具有第二种电极布置的圆盘形成形体；
- [0033] 图 6 是电容作为饱和度函数的图；
- [0034] 图 7 是损耗系数作为饱和度的函数的图。

具体实施方式

[0035] 图 1 示出了关于本发明装置的应用的实施例。由吸附剂材料构成并配备有电极 2 的成形体 1 被插入储存容器 100 中,置于所述储存容器 100 中的是同样由这种吸附剂材料构成的颗粒状材料 9。例如,在制造干燥剂筒时,需要这样的储存容器 100,所述干燥剂筒含有经计量的量的水分吸附材料的颗粒状材料 9。所述干燥剂筒可通用于必须防潮的有界区域的任何地方。因吸附水分是吸附剂材料的固有性质,因此,如果水分渗透到储存容器 100 中,则存在吸附剂材料在储存容器 100 中时将收集水分的危险。由这种颗粒状材料 9 制成的干燥筒具有与已收集水分的量相对应的缩短的寿命期。由相同材料构成并与所述颗粒状材料 9 一起插入储存容器 100 中的成形体 1 同样吸附水分。通过利用经电线 7 与电子单元 11 连接并布置在成形体 1 之上和 / 或之中的电极 2 来测定依赖于含水量的电特性变量,可测定成形体 1 的吸附剂材料的含水量并因此也测定颗粒状材料 9 的含水量。这使得能够监测颗粒 8 的饱和度,从而确保干燥筒被制造成具有足够的负荷容量。优选地,对吸附剂材料的水分依赖的电特性变量的测定以一定的时间间隔自动发生。如果超过了临界含水量,则产生警报信号,并且在给定的情况下,停止计量分配所述吸附剂材料。

[0036] 图 2 示出了关于本发明装置的应用的另一个实施例。在该情况下,所述装置包含成形体 1 或容器 10,容器 10 填充了颗粒状材料 9 并且可以被待吸附物质渗透并在其中插入了成形体 1,将该装置插入过程设备的传感器壳体 12 中并且被布置成使得可以更换。所述装置所选择的吸附剂材料吸附一定的物质,这种物质在它渗透到传感器壳体 12 中并沉积在设备部件上之后的情况下将引起问题。例如,需要保护布置在传感器壳体 12 中的传感器电子器件 11 以免水分沉积,因为水分沉积能够造成短路,从而导致所述过程设备的故障甚至无法运转。简单的干燥筒只在某一时间段保护传感器电子器件 11 抵御水分,因为吸附剂材料拥有的水分收集能力有限。如果吸附剂材料变得饱和,将不再确保对传感器电子器件 11 的保护。因此,本发明的装置包括被插入吸附剂材料例如沸石中的电极 2。优选地,这些电极 2 通过电线与传感器电子器件 11 连接,传感器电子器件 11 向所述电极 2 供应交变电流并确定电特性变量,例如损耗系数。或者,电极 2 与独立的电子单元相关联。根据所述电特性变量可确定吸附剂材料的饱和度。优选地,定期测定饱和度,并在达到特定饱和度例如 90% 时产生警报信号。该警报信号向例如控制室发出需要更换吸附剂材料的信号。如果发生了相应的更换,应确保要保护的元件继续被保护,并且所述过程设备没有缺陷地传递可靠的结果。收集的水分能够通过加热离开沸石,以便它们可以被再次用作干燥筒。

[0037] 图 3 利用由沸石组合物构成的圆柱形成形体 1 的实施例示出了电极 2 的第一种布置变体。对电特性变量的测量直接发生在成形体 1 中。为此,所述电极 2 以例如金属化钴孔的形式被插入成形体 1 中并与电线 7 连接,它们可通过电线 7 与电信号接触。

[0038] 图 4a-c 公开了具有相应的电接触的电极 2 的有利实施方式,其中在每种情况下,所述电极 2 都被施加在绘制成空心圆柱体的成形体 1 的表面上。在图 4a 中,所述空心圆柱体的外表面 4 和内表面 3 都提供有导电涂层,而在每种情况下,环形上侧面和底侧面都没有所述涂层,使得外表面 4 与内表面 3 是电绝缘的。所述涂层优选由银、金、铂或镍制成。具有良好导电性的任何金属都是适合的。在每种情况下,外表面 4 和内表面 3 都通过电线 7 例如金属线进行接触。在图 4b 示出的变体的情况下,两个电极 2 以条形涂层的形式施加在成形体 1 的外表面 4 上,并通过电线 7 进行接触。在这样的情况下,可以根据需要选择两个条带彼此的相对布置。虽然在这个实施方式中,所述条带具有与圆柱体相同的长度,但这并不是绝对的情况;具有较小尺寸的条带同样适合。图 4c 显示了在根据图 4a 所述的电极布置的情况下,所述接触的有利实施方式。为此,同轴电缆 8 在末端区域没有绝缘,并且电线与内表面 3 的涂层连接,而防护层接触带涂层的外表面 4。

[0039] 在每种情况下,图 3 和图 4a - c 示出的实施方式的优选形式也可以是具有更复杂的结构的更大的成形体 1 的组件。特别是在将这样的装置安排在过程设备中的情况下,对应于所述过程设备的结构和所述装置针对待吸附物质进行保护的区域来设计成形体 1 的形状和大小是有利的。

[0040] 图 5 示出了容器 10,其中包含作为颗粒状材料 9 的吸附剂材料,所述吸附剂材料例如为小的、烧结的沸石球形式。所述容器的壁优选可以被待吸附物质渗透。例如,容器 10 是用于插入到过程设备的壳体 12 中的压实插入物。尤其是,容器 10 是干燥筒。为了测定颗粒 9 的饱和度,由相同的吸附剂材料制成的成形体 1 被插入容器 10 中,其中该成形体 1 被提供有电极 2 并可与电子单元连接。

[0041] 图 5a 和 5b 示出了用于插入到颗粒状材料 9 或粉末中的圆盘形成成形体 1 的优选实施方式。当然,圆盘形状不限于用于颗粒状材料 9。图 5a 显示了由吸附剂材料构成的陶瓷成形体 1,在这种情况下,圆形上侧面 5 和底侧面 6 在每种情况下都被提供有涂层,所述涂层形成电极 2 并通过电线 7 进行接触。所述涂层被均匀施加。然而,可以选择其他实施方式,在这种情况下,涂层覆盖了环形区域。供选的电极布置显示在图 5b 中。在图 5b 中,成形体 1 的圆形上侧面 5 具有两个条带形式的涂层,而底侧面 6 没有涂层。接触用的供给线 7 相应地只位于成形体 1 的一个面上。

[0042] 利用沸石作为吸附剂材料和水作为被吸附物质的实施例,根据图 6 和 7 解释了对吸附剂材料中包含的被吸附物质的份额的测量。然而,原则上,其他吸附材料和被吸附物质也可记录到这样的特征线。这些特征线以例如斜率进行相互区分。图 6 和图 7 显示了特征线,所述特征线是用根据图 5b 所述的装置利用烧结的沸石体记录到的。为此,所述装置被插入到具有 75% 相对湿度和 25° C 温度的室中。

[0043] 图 6 显示了电容测量的结果,其中在电极被供应 10kHz 频率的交变电流的情况下,以一定的时间间隔测定由两个条状电极形成的电容器的电容。所述电容随着沸石的含水量增加而升高,并在约 3000min 后到达极限值,因为在这个时间长度之后,沸石被水分饱和。

[0044] 图 7 显示了损耗系数 $\tan \delta$ 作为消耗度 α 的函数的特征线,其中 100% 的消耗度相当于沸石被水分完全饱和。在向电极供应 10kHz 频率的交变电流的情况下,同样记录到了所述特征线。损耗系数是材料参数并且与用于进行测量的成形体的几何形状无关,使得对这个被测变量的测定特别有利。正如已经提到过的,可以从电容器的电流和电压之间

的相移确定损耗系数。正如从所述特征线的外观推断出的,在整个范围内各处,在损耗系数 $\tan \delta$ 与消耗度 α 之间都存在一种大致的线性关系。因此,沸石的含水量可从损耗系数唯一地确定。

[0045] 参考符号列表

[0046] 1 成形体

[0047] 2 电极

[0048] 3 内表面

[0049] 4 外表面

[0050] 5 上侧面

[0051] 6 底侧面

[0052] 7 电线

[0053] 8 电缆

[0054] 9 颗粒状材料

[0055] 10 容器

[0056] 100 储存容器

[0057] 11 传感器电子器件

[0058] 12 传感器壳体。

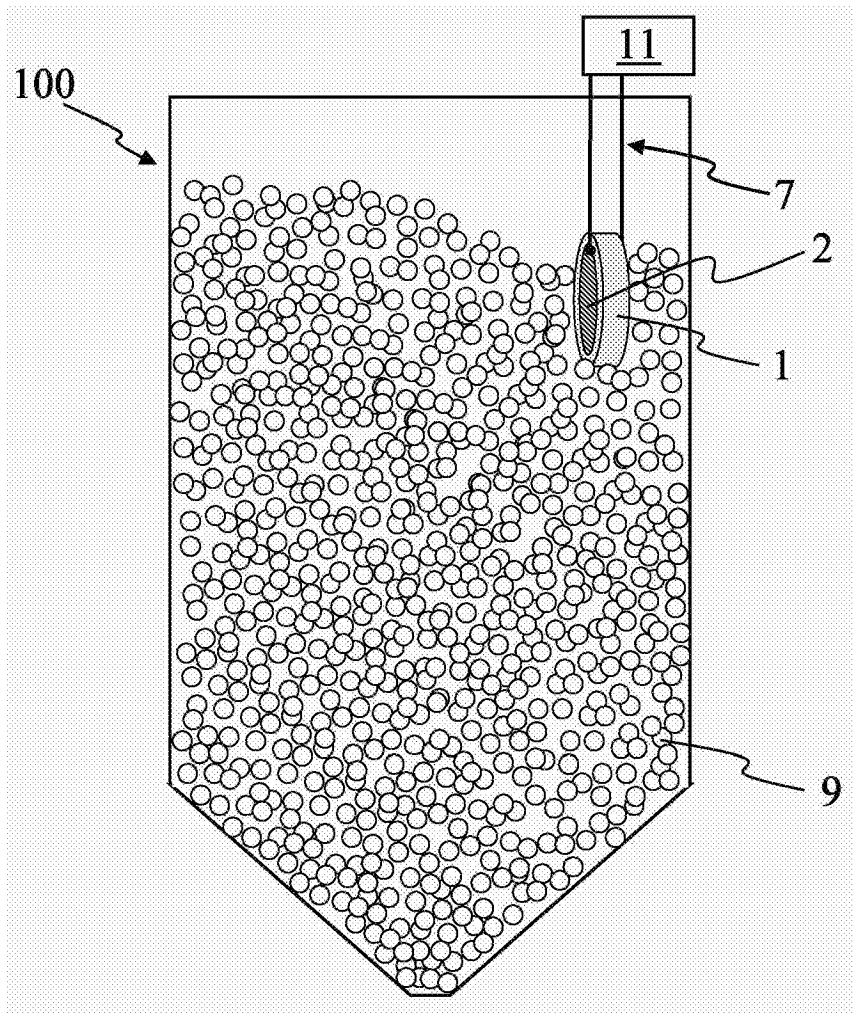


图 1

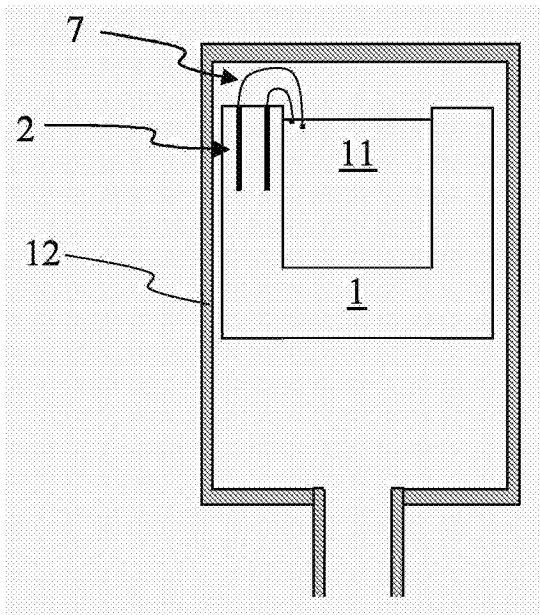


图 2

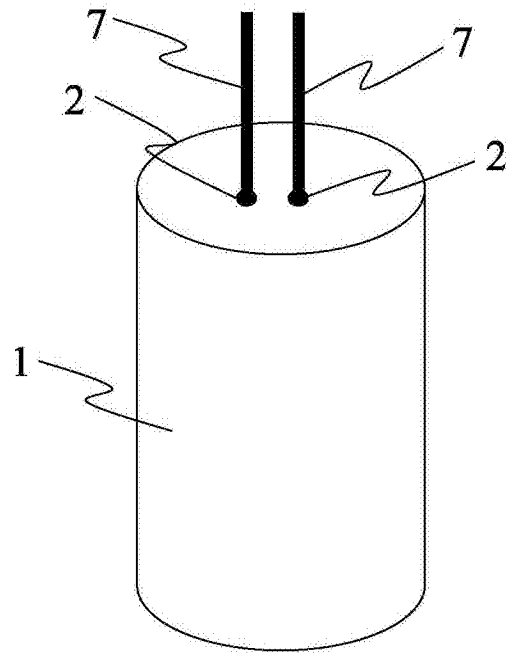


图 3

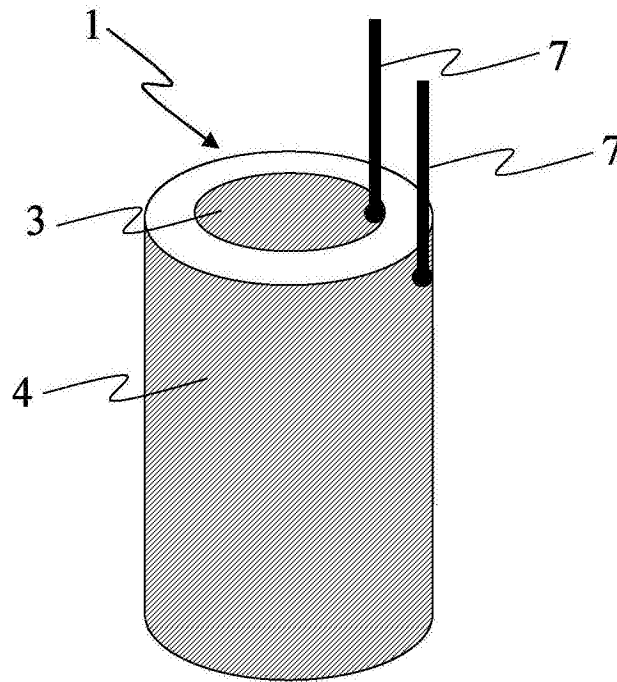


图 4a

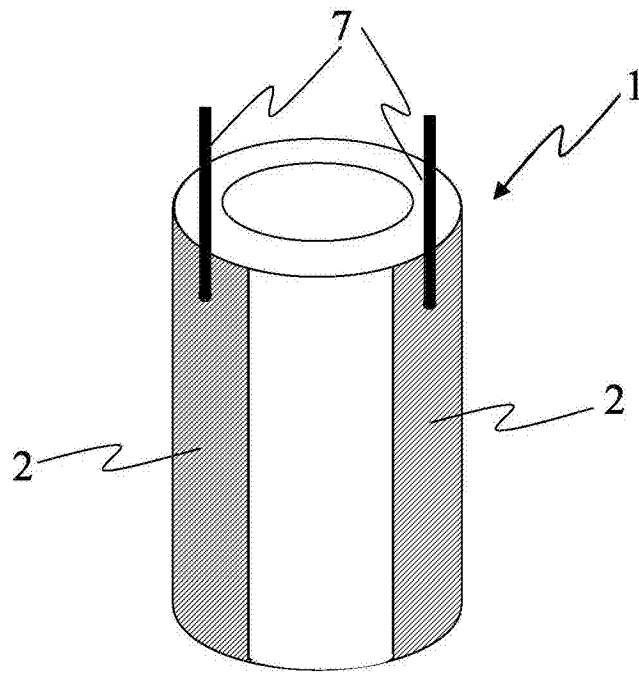


图 4b

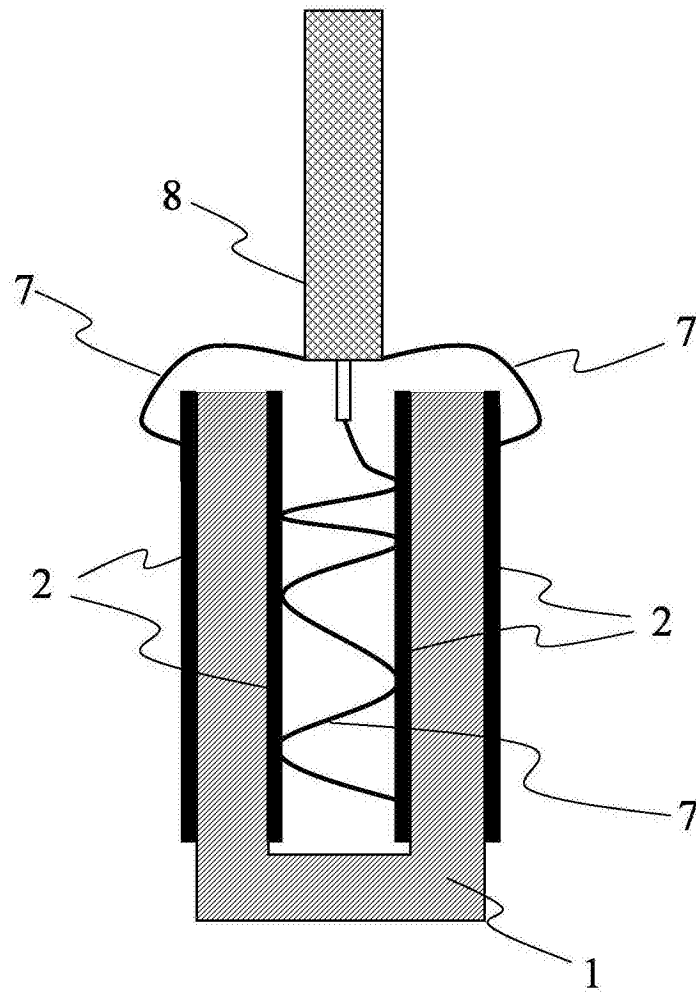


图 4c

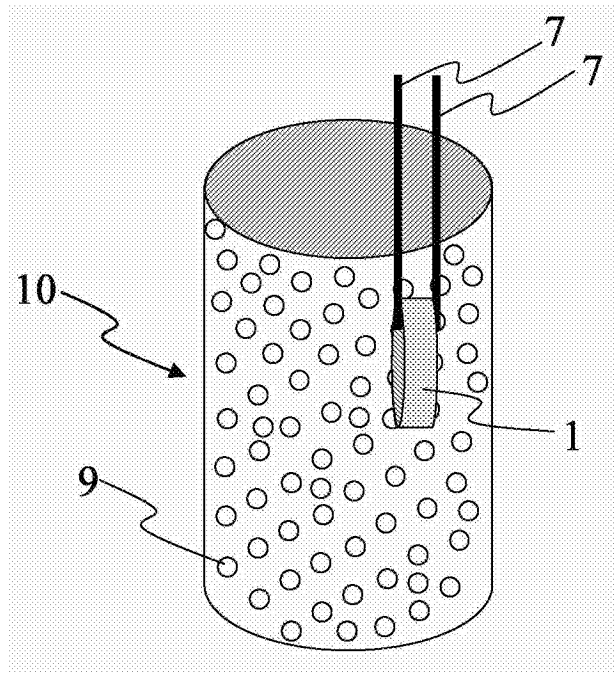


图 5

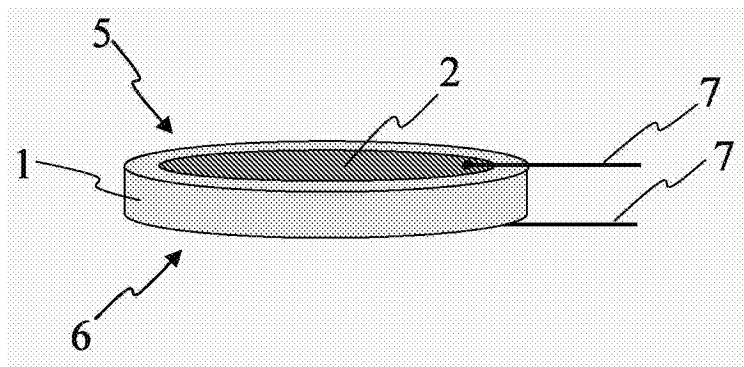


图 5a

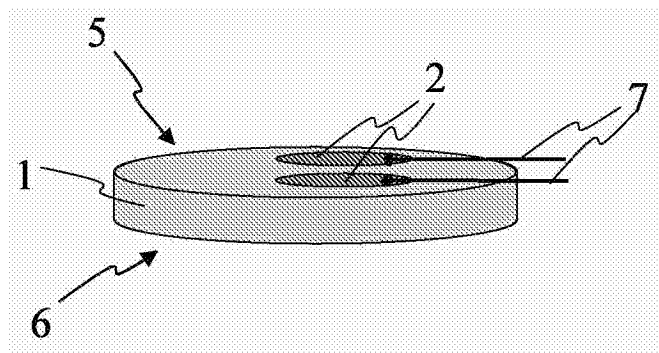


图 5b

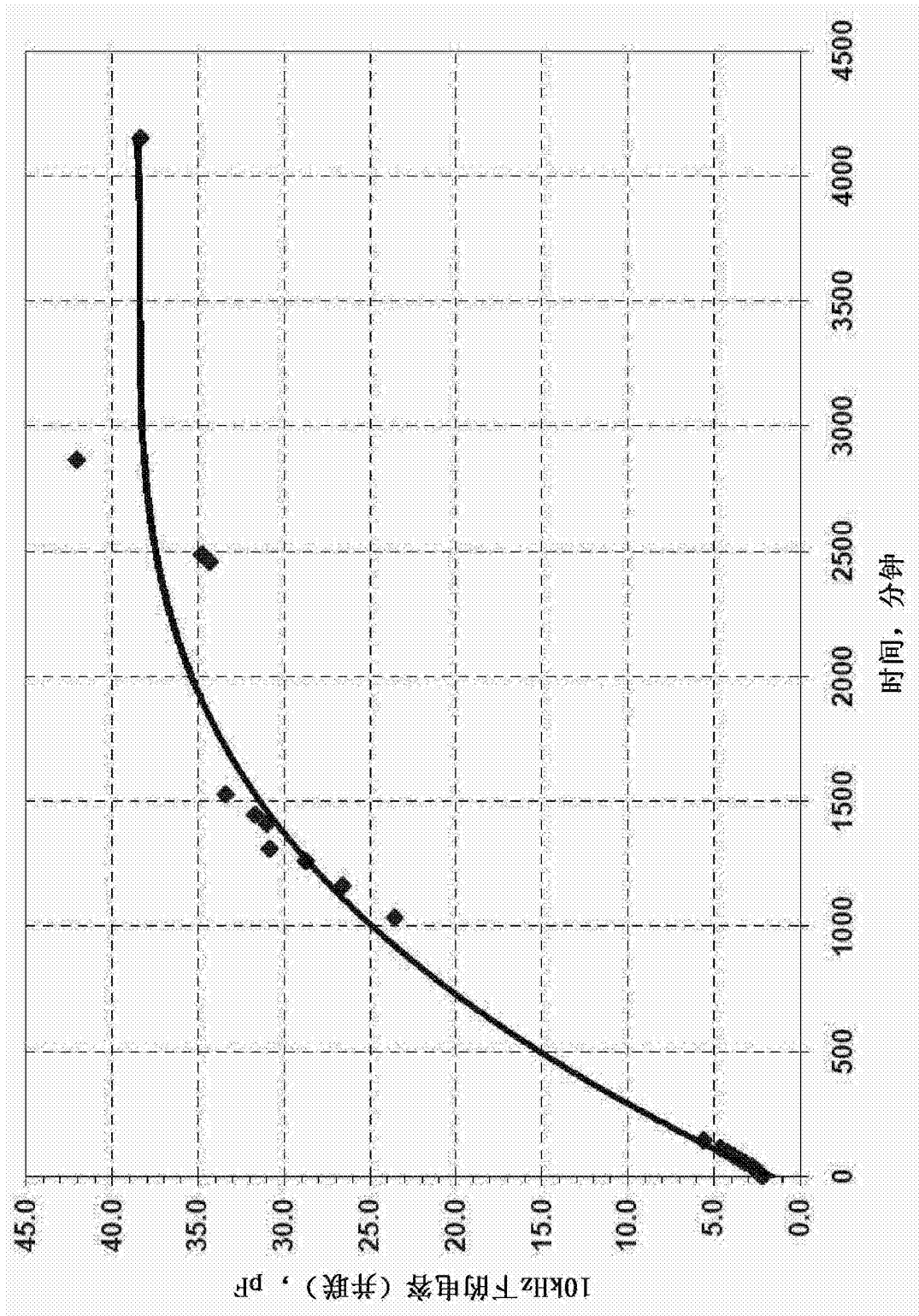


图 6

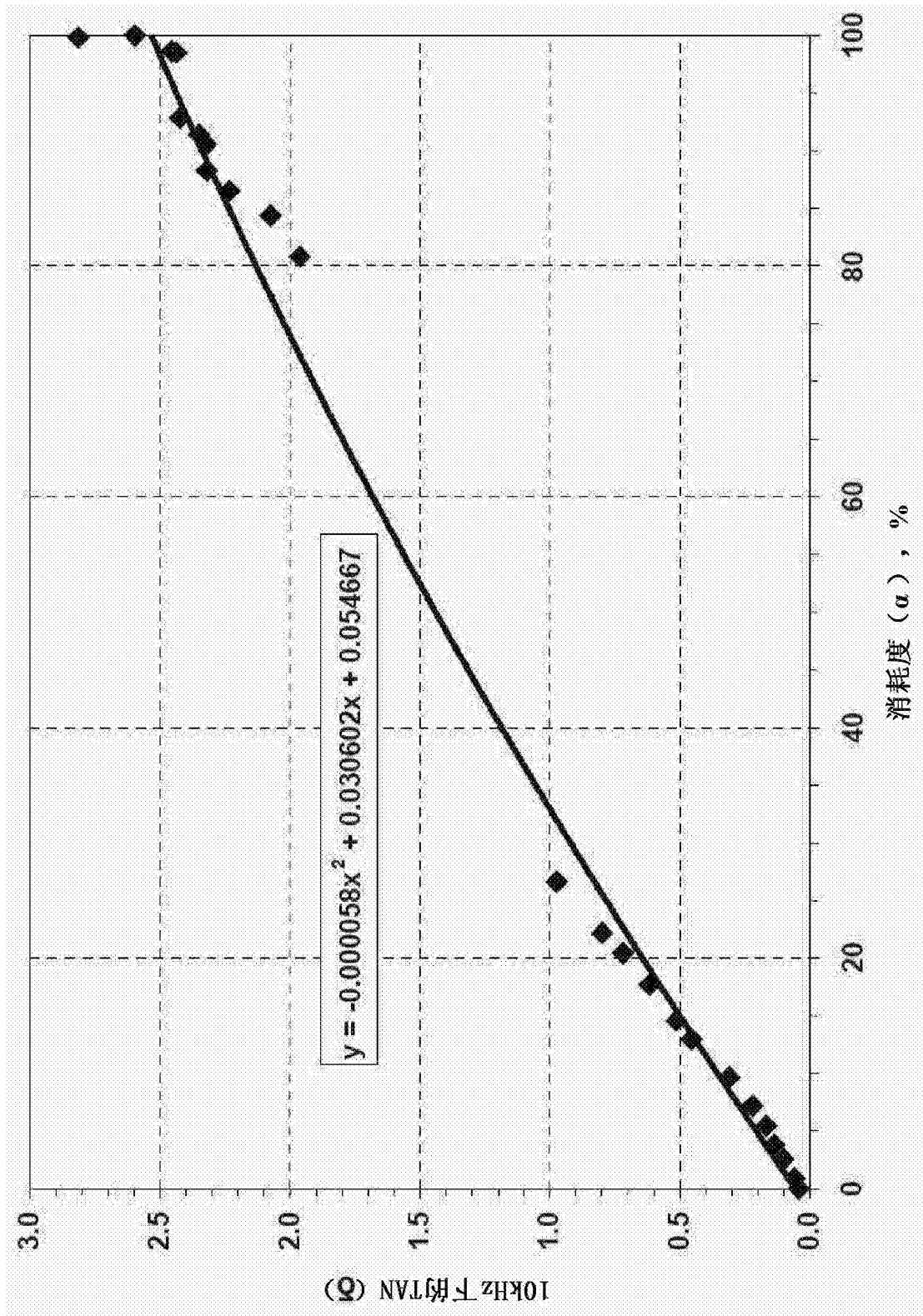


图 7