



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106170689 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201480074093.0

M·M·米埃尔尼科

(22) 申请日 2014.12.12

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

有限公司 11038

申请公布号 CN 106170689 A

代理人 申发振

(43) 申请公布日 2016.11.30

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

G01N 21/17 (2006.01)

20131712 2013.12.19 NO

G01N 21/27 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G01N 21/64 (2006.01)

2016.07.26

G01N 33/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2014/077502 2014.12.12

JP 2002081986 A, 2002.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2002081986 A, 2002.03.22

W02015/091243 EN 2015.06.25

DE 102010048208 A1, 2012.04.19

(73) 专利权人 斯姆特尼克斯股份公司

JP H02172514 A, 1990.07.04

地址 挪威奥斯陆

CN 102749286 A, 2012.10.24

(72) 发明人 I-R·约翰森 P·斯多拉斯

CN 101387603 A, 2009.03.18

M·拉考勒 D·T·王 A·卡尔森

CN 202614746 U, 2012.12.19

J·O·格拉普斯塔德

US 2007013534 A1, 2007.01.18

审查员 高本州

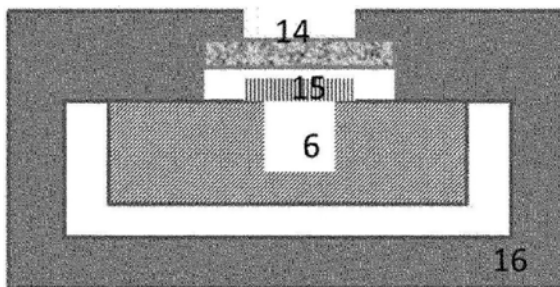
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

气体探测器堵塞探测

(57) 摘要

本发明涉及包括气体室的气体探测器单元,该单元包括通过适于使气体室在爆炸环境中安全使用的保护过滤器,即,烧结过滤器,来提供对外部气体的接近的外部外壳,并且该单元包括用于探测通过所述保护过滤器的流通的减少的装置。



1. 一种气体探测器室单元,所述气体探测器室单元包括气体室,所述气体室具有:  
扩散膜,所述扩散膜具有至少一个开口;  
外部壳体,所述外部壳体具有使得外部壳体以外的第一到来气体穿过其中的通道,以及  
与所述通道流体连通的烧结过滤器,所述气体探测器室单元至少基于所述烧结过滤器的压力传递函数的变化来探测通过所述烧结过滤器的流通的减少;  
催化剂,位于所述扩散膜的至少一个开口附近,所述催化剂将所述第一到来气体转换为预定的第二气体,所述气体探测器室单元探测所述预定的气体。
2. 如权利要求1所述的气体探测器室单元,还包括用于指示系统故障的信号。
3. 如权利要求1所述的气体探测器室单元,其中所述烧结过滤器的所述压力传递函数响应于所述壳体外的压力变化。
4. 如权利要求1所述的气体探测器室单元,其中所述烧结过滤器的所述压力传递函数至少部分地基于施加在所述气体探测器室单元上的以增加的压力为形式的阶跃。
5. 如权利要求1所述的气体探测器室单元,其中探测通过所述烧结过滤器的流通的减少至少部分地基于所述气体探测器室的时间常数。
6. 如权利要求1所述的气体探测器室单元,其中至少部分地基于压力传递函数的变化来探测通过所述烧结过滤器的流通的减少包括通过测量至少一个频率处的频率响应来采样压力传递函数的部分。

## 气体探测器堵塞探测

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体探测,尤其涉及油和气体安装中可靠的气体探测。

### 背景技术

[0002] 有毒气体会在石油生产或类似设施中产生是一个众所周知的问题,并且光学传感器通常被用于通过监视气体的吸收光谱或荧光光谱来监视这种环境,例如,如在US5218422和US5886247中所描述的。然后,通过将气体引导到测量室中并且发送一定波长或波长范围的光透过该室并且在探测器直接探测关于选定的典型波长的吸收或者测量荧光光谱来执行测量,常常采用Fabry-Perot干涉仪来选择特定于要探测的气体的波长。但是,存在一些难以用光学测量装置探测的气体,因为其频谱与另一往往无害气体的频谱重合。这种气体的一个例子是 $H_2S$ ,其难以与水区分,但在石油生产中是常见的并且可能很危险。 $NO_x$ 气体也可能是难以以可靠的方式探测的。

[0003] 关于已知的解决方案的另一个问题是,为了提供故障安全的探测器,功率使用和可移动零件的数量应当保持在最低程度并且因此应当避免复杂的系统,例如结合泵,如在US5886247中所描述的。用于监视气体的另一个复杂系统在US2007/285222中描述,其中,例如,用于探测硫化氢的探测器头部被定位在柱中的不同水平处,从而分离要被探测的气体。与在石油和天然气的生产中的使用相关的另一解决方案在US7705988中讨论,其中指出光学硫化氢探测的可靠性低并且因此该探测与流中的甲烷的量和硫化氢的已知比率有联系。

[0004] 存在多种可用于硫化氢/ $H_2S$ 探测的不同测量原理,就像催化、电化学和MOS,但通常这些传感器将不能探测到功能故障。这意味着传感器可能停止工作,但用户没有得到关于此的信息。

[0005] 因此,需要简单的光学气体探测器,其提供对于有毒气体的可靠结果,并且其中探测器能够验证其自身的功能状态。这是如所附权利要求中所描述的那样获得的。

### 发明内容

[0006] 因此,本发明提供了一种解决方案,其中被监视的气体移动通过催化剂膜,将该气体转换为易于探测的气体,例如将 $H_2S$ 转换成 $SO_2$ ,并且其中传感器的操作通过探测可能的堵塞来验证,其中堵塞导致单元中或通过膜的流通的减少或完全停止。

### 附图说明

[0007] 本发明将参照附图被更详细地描述,其中附图通过例子示出本发明。

[0008] 图1示出了包括气体探测单元的光学系统。

[0009] 图2示出了根据本发明的优选实施例的催化膜。

[0010] 图3a、b示意性地示出了根据本发明的探测单元。

[0011] 图4a、4b示出了如从前面看到的图3a、3b的膜。

[0012] 图5示出了一个实施例,其中构成膜的催化剂是覆盖开口的缠绕绳。

[0013] 图6、7示出了构成膜的催化剂串的替代布局。

[0014] 图8示出了根据本发明的优选实施例的、具有防爆封装的系统。这种类型的封装通常将包括阻火器,诸如允许气体进入但不允许爆炸或火焰通过的烧结过滤器;以及在整个系统周围的固体封装。

[0015] 1-光源

[0016] 2-透镜,将光聚焦到光学室以及光学滤波器内

[0017] 3-荧光反应,气体吸收和发射不同波长的光

[0018] 4-透镜,将光聚焦到光学传感器和光学过滤器上

[0019] 5-光学传感器

[0020] 6-光学室,在壁上具有光吸收涂层并被设计为防止光从光源反射到光学传感器中

[0021] 7-进入气体室的窗口成角度,以减少从光源到光学传感器中的反射

### 具体实施方式

[0022] 图1示出了根据与荧光测量相关的现有技术的测量系统,其中光源1发射光通过透镜系统2,光在单元6中被聚焦3,其中单元6优选地具有被涂覆的内表面,以避免光在其中被反射。在焦点3,获得荧光反应,光从其传播通过第二透镜系统4到达光学传感器,光学传感器能够探测接收到的光的波长和强度。

[0023] 单元6通常是关闭的,除了具有催化剂膜的开口,该具有催化剂膜的开口将气体引入室。图示例子中的室也具有窗口7,用于使光进入和离开室,该窗口成角度,以减少从室内部的光源的反射。

[0024] 可以使用其它的测量系统,例如,用于测量直接发送通过室的光的光谱,重要的方面在于系统包括限制被测量的流体,尤其是气体,的室。

[0025] 根据本发明,构成室6的封闭容积具有如图2中所示的至少一个壁或壁部分,具有用于让目标气体通过其的开口。开口的本质可以不同,但被选择为允许目标气体的扩散。

[0026] 在图2中,开口在硅膜10中形成,被气体9可通过其移动的开口穿孔11。一般而言,室中被穿孔的壁11如图3a中所示,而图3b示出了网12或其它材料的使用。图4a和4b分别示出了图3a和3b中穿孔的壁或网,而图5、6和7示出了壁18中的开口17之上金属线材或催化剂绳13的一个或多个交叉的使用,因此示出区域必须充分打开,以允许气体移动通过。

[0027] 根据本发明,膜10、11、12、13具有催化剂,从而提供化学反应。催化剂通常被加热,用于提供该反应。在本发明的优选实施例中,为了检测 $H_2S$ ,催化剂被选择为将气体转换成 $SO_2$ , $SO_2$ 在合适的光学系统中容易被探测到

[0028] 如上所述,系统中的催化剂可以依赖于气体转换而具有不同的类型。在 $H_2S$ 的情况下,催化剂可以由被加热到合适温度,例如在300和500摄氏度之间,的FeCrAl合金(即,Kanthal)制成,以获得接近100%的转换率。在较低的温度,即,200摄氏度,低于100%的气体被转换,但传感器原理仍然有效。在一种实施例中,加热元件是FeCrAl合金的编织网,并且加热是通过将膜连接到电力电源执行的,并打开电源以获得所需的温度。FeCrAl合金丝厚度可在0.05mm至0.2mm的范围内。FeCrAl合金非常适于这种类型的合并加热,因为某些种类的FeCrAl合金的表面可以承受高于1500摄氏度的温度,从而允许在低于500摄氏度操作的几年寿命。

[0029] FeCrAl合金编织网可以被涂覆Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,以提高H<sub>2</sub>S到SO<sub>2</sub>的转换率。其它类型的涂层,就像CuO或Cu<sub>2</sub>O,也工作,并在较高温度下可以使用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面。Co、Mo、Ni、W、V、Al和Mn的氧化物和硫化物也有可能是催化转换器的候选。对于其它类型的气体,FeCrAl合金编织网可以被涂覆不同类型的涂层。

[0030] 在另一个实施例中,FeCrAl合金不是编织网,而是如图5中所示的在框图周围缠绕的金属丝。通常,可以使用具有大约0.1mm的直径和0.15mm周期的FeCrAl合金丝。这种方法优于编织网方法的优点在于加热器的电阻增加,并且这在可用电流受限的应用中可能是有利的。

[0031] 优选地,膜经过预处理,以在测量期间不吸收H<sub>2</sub>S。另外,膜经过表面中的灼烧,以获得稳定的运行。

[0032] 图2中所示的结构是具有加热层和二氧化硅或氮化硅表面的硅膜。硅膜具有多个孔,以在气体被加热的同时让气体通过,并且气体与催化剂反应。催化剂可以被涂覆到二氧化硅或氮化硅表面上,或者该表面可以具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层(即,通过原子层沉积),然后被涂覆上面提到的催化剂。加热器也可以由其它类型的半导体或陶瓷化合物制成。

[0033] 依赖于传感器所需的响应时间,加热的催化剂被放置的位置处的截面积可以在1至100mm<sup>2</sup>的范围内。响应时间由光学传感器腔室6的容积和气体能够通过转换器扩散的量给出。小的容积通常将给出快速响应时间,因为更少气体需要被转换,并且,出于同样的原因,小容积也将需要较少的功率。可以为高达4cm<sup>3</sup>的容积获得合理的响应时间。通常,光学传感器腔室6具有小于(1cm)<sup>3</sup>并且更通常地具有(5mm)<sup>3</sup>的容积。

[0034] 加热器基板(线材、膜或编织网)的填充因子(即,线孔比)通常在50%的范围内,从而允许气体在少于几秒内的扩散和转换。对于较低的填充因子,转换所需的时间将增加,但传感器原理仍然有效,只是响应较慢。

[0035] 可以通过关闭加热的催化剂的温度达一段时间以将转换器冷却到转换不发生的温度(这通常花费0.5至100秒之间的时间)并且测量信号响应来执行偏移的校准。这个信号响应不能来自目标气体,因为转换器被关闭,并且这个偏移信号可以从基线中减去,以获得零气体水平的良好校准。这种零水平校准可以通过软件不时地完成,通常每周一次或每月一次。

[0036] 在H<sub>2</sub>S传感器的情况下,SO<sub>2</sub>的存在会在零水平的校准中造成错误。这可以得到改进。E.Xue、K.Seshan、J.R.H.Ross在Applied Catalysis B:Environmental 11(1996)65-79上发表的“Roles of supports,Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> and of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>”描述了被加热至大约300摄氏度的铂(Pt)催化剂如何可被用来将SO<sub>2</sub>转换成SO<sub>3</sub>。通过将气体从SO<sub>2</sub>转换成SO<sub>3</sub>,我们可以从测量中去除SO<sub>2</sub>,并由此在线执行仪器的零点校准。这将通过在H<sub>2</sub>S到SO<sub>2</sub>催化剂被关闭的同时将铂催化剂加热到大约350摄氏度来执行。当获得稳定状态时,剩余信号振幅的测量将被执行,并且这个振幅,也被称为偏移,将从下面的测量中被减去,以获得零气体水平的良好校准。

[0037] 对于在危险和爆炸环境中使用的传感器,表面温度必须保持低于一定的限度。通常,烧结过滤器14被用来将高温催化剂15与周围环境隔离,以避免爆炸或引燃,并在图8中示出。烧结过滤器的功能还有防止火花、火焰或爆炸从探测器外壳16内部向外部传播。一个可能的功能故障可以是烧结过滤器14被部分地堵塞并由此限制通过烧结过滤器的气体扩

散。这将造成传感器响应时间的增加,并且在其中烧结过滤器被完全堵塞的最坏的情况下,传感器将完全不给出反应。因此,识别这种堵塞并输出指示故障的信号是重要的。

[0038] 总体而言,其中烧结过滤器被堵塞的功能故障可以通过烧结过滤器的传递函数或脉冲响应的变化来识别。这个传递函数可以通过施加阶跃波并测量响应进行测量。形式为增加的压力的阶跃响应可以在给定的时间施加,并且烧结过滤器的传递函数或阶跃响应可以用压力传感器来测量。通常,当过滤器的堵塞增加时,时间响应将增加。阶跃响应可以通过几种方法来产生,即,泵送机构或扬声器改变烧结过滤器内部的容积,温度的快速变化造成烧结过滤器内的容积的压力的上升,或者让一些气体进入或出去从而改变压力,即,从具有不同温度的腔室。代替测量烧结过滤器的脉冲响应,传递函数的部分可以通过测量一个或若干个频率上的频率响应进行采样。烧结过滤器将作为低通声学滤波器来工作,让压力(声音)的缓慢变化通过并且过滤掉较高的频率。在例子中,我们可以利用接近由烧结过滤器的时间常数给出的频率 $f_0$ 的频率来调制小负载扬声器。我们测量测量室内的信号响应,其中烧结过滤器是到外部的唯一途径。振幅和/或相位的变化可被用来估计系统的时间常数,并由此验证烧结过滤器是让气体进入。几个频率可被用来提高这种方法的准确性。

[0039] 烧结过滤器的功能故障也可以通过另一种方法进行测量。工作的烧结过滤器是让气体通过并且,由于催化剂的加热,外部的的气体比室内部的气体冷得多。这意味着接近烧结过滤器的气体温度将在烧结过滤器传送气体时降低,而在烧结过滤器被堵塞时温度将增加。该方法的准确度可以通过测量几个位置的气体温度,包括外界温度,来增加。另外,传感器内部的气体温度可以为调制或阶跃的,以测量如上所述的传递函数或脉冲响应。

[0040] 作为例子, $\text{NO}_x$ 可以利用铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)催化剂或它们的组合被转换为 $\text{N}_2\text{O}$ ,如在2003年12月由T.Lipman和M.Delucchi.在ucd-its-rr-03-17f所发表的“Emissions of nitrous oxide and methane from alternative fuels for motor vehicles and electricity-generating plants in the U.S”中所描述的。当 $\text{NO}_x$ 被转换为 $\text{N}_2\text{O}$ 时, $\text{N}_2\text{O}$ 可以容易地通过像红外光谱的光学方法来探测。

[0041] 转换大量气体比转换少量气体需要更长的时间和更多的能量。对于快速响应传感器和低能耗,转换后的的气体的容积必须尽可能小。这有利于光学探测的类型:a) 荧光探测,以及b) 光声探测,其中这两者光学探测类型对非常少量的气体都工作良好。

[0042] 在一些情况下,当使用像氙闪光灯的脉动源时,贯穿灯寿命可用的脉冲的总数是有限的。在其它情况下,可用功率是有限的,并且我们希望通过使用尽可能少的功率来节省能量。为了避免误报,已经发明出了下面的过程。当脉动源被用来探测气体时,脉动源通常操作在给定的频率处,并且信号处理单元在预定报警极限处或高于预定报警极限处估计气体的水平,传感器通过以预定的因子(即,30倍)增加脉动源的频率,来执行估计的气体水平的验证,并且在通常比传感器响应时间短得多的有限时间段(即,0.5秒)内平均这些结果。然后,该平均的结果(或者结合以前的测量的修改版本)作为传感器输出被给出,以避免误报。

[0043] 因此,为了总结,本发明涉及用于预定气体的光学探测的气体探测器室,该室具有用于调查存在于室中的气体样本的光学装置。室由封在容器中的容积构成,容器壁的至少部分由膜构成,其中膜具有开口,从而允许气体通过其扩散。在膜开口中定位催化剂,用于将扩散通过该开口的气体转换成所述预定气体。膜的厚度并不重要,因此在这种情况下该

术语可以包括很广的范围,但开口被选择为允许气体通过它们扩散。

[0044] 预定气体优选地是 $H_2S$ 并且气体样本是 $SO_2$ ,在这种情况下,催化剂适于将通过所述膜中的开口的 $H_2S$ 转换成 $SO_2$ 。于是,催化剂可以由网、具有孔的膜、线材或充分打开以允许气体通过开口的另一种构造制成。在这种情况下的催化剂优选地由FeCrAl合金制成。

[0045] 对此的一种替代方案在图2中示出,其中膜由具有开口并利用 $Fe_2O_3$ 或 $Cr_2O_3$ 处理的硅膜制成。另一种替代方案是具有开口并利用Cu、Co、Mo、Ni、W、V、Al或Mn的氧化物处理的硅膜。

[0046] 预定气体也可以是 $NO_x$ ,然后催化剂适于将通过所述膜中的开口的 $NO_x$ 转换成 $N_2O$ 。

[0047] 存在于室中的气体样本的容积可以随用于测量内容的方法而变化,并且在 $H_2S$ 的情况下可以小于 $1cm^3$ ,有可能小于 $(5mm)^3$ 。

[0048] 光学探测装置可以基于荧光探测,这是上面讨论的众所周知的方法并且不在这里作任何进一步详细的描述。作为替代,光学装置由光声探测装置构成,这也是众所周知的并在上面讨论过。测量装置的选择将依赖于要被探测的气体以及其它的实际考虑。

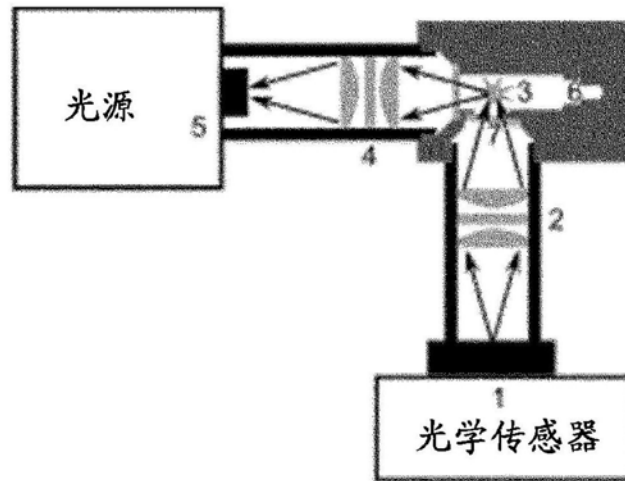
[0049] 在荧光和光声探测中,脉动源都可被用来探测气体。脉动源在给定的频率处操作并且信号处理单元依赖于气体类型和风险考虑在预定的报警极限处或高于预定的报警极限处估计气体的水平。根据一种实施例,传感器适于通过以预定的因子(即,30倍)增加脉动源的频率,来执行估计的气体水平的验证,并且在有限时间段(即,0.5秒)内平均这些结果。然后,该平均的结果(或者结合以前的测量的修改版本)作为传感器输出被给出,以避免误报。

[0050] 气体传感器室的校准可以通过打开和关闭催化剂,例如通过控制催化剂的温度,来执行。然后,校准可以通过关闭加热的催化剂的温度达一段时间以将转换器冷却到转换不会发生的温度,例如,在0.5至100秒之间,并且将信号响应做为偏移值测量来执行。然后,测量可以通过如下方法来补偿该偏移:通过从具有活性催化剂的测量减去不具有转换的测量。

[0051] 另一种替代校准方法可以通过提供适于除去或吸收室内预定气体的第二催化剂或转换器来执行,该第二转换器被激活达有限的时间,例如5秒钟,并且在所述第二催化剂的激活时间内提供偏移校准。

[0052] 由于催化剂可以在操作期间被加热,因此它必须在一些操作中,例如当在危险和爆炸环境中使用时,定位在壳体内,如图8中所示。于是,对这个气体室单元外部的气体的接近是通过过滤器,即,烧结过滤器,从而使这个传感器对于在爆炸环境中的使用是安全的。但是,烧结过滤器容易堵塞,这会降低气体室的灵敏度或者甚至完全不能探测气体。因此,在这些情况下,气体室单元必须具有用于探测堵塞的手段,并且向操作人员提供信号或类似地指示可能的系统故障。

[0053] 堵塞可以利用适于通过在所述外壳内施加压力变化或声学信号并且将外壳内的结果压力变化与基于干净、打开的烧结过滤器的参照测量进行比较,来分析烧结函数的传递函数或脉冲响应的探测装置来探测。替代地,这可以通过施加温度变化并考虑外壳内温度的响应来执行。如果在外壳外部的温度是已知的,则还有可能通过简单地监视内部温度并将其与外界温度比较来探测堵塞,因为堵塞将降低流通并且因此可能导致外壳内升高的温度。



- 1- 光源
- 2- 透镜，将光聚焦到光学室以及光学滤波器内
- 3- 荧光反应。气体吸收和发射不同波长的光
- 4- 透镜，将光聚焦到光学传感器和光学过滤器上
- 5- 光学传感器
- 6- 光学室，在壁上具有光吸收涂层并被设计为防止光从光源反射到光学传感器中
- 7- 进入气体室的窗口成角度，以减少从光源到光学传感器中的反射

图1

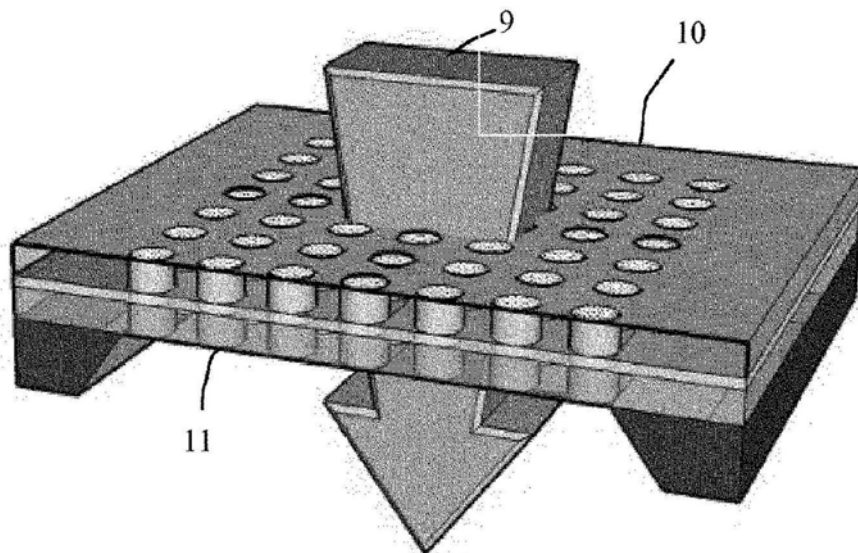


图2

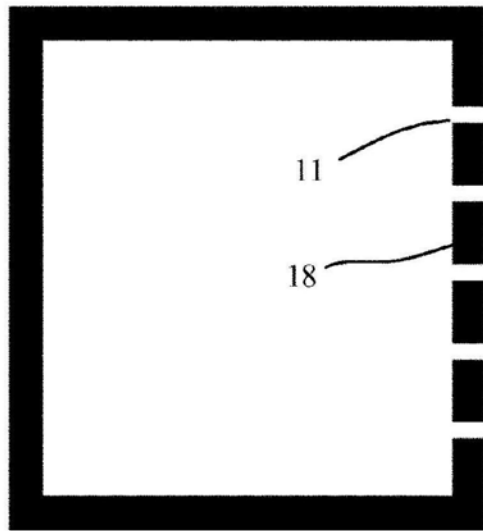


图3a

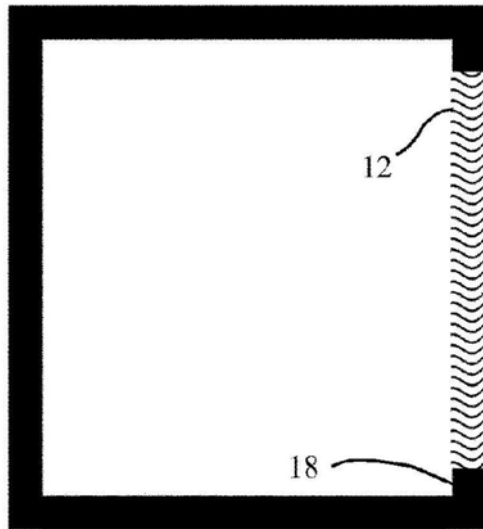


图3b

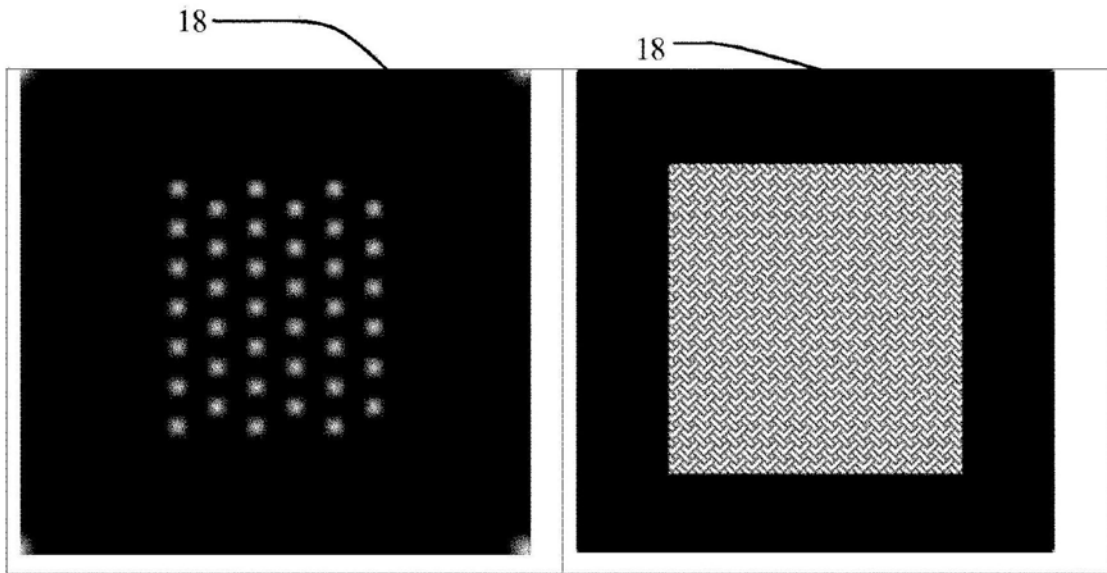


图 4a

图 4b

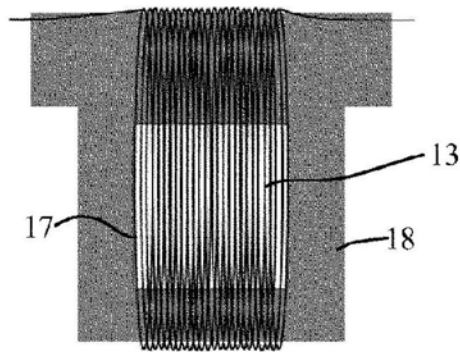


图5

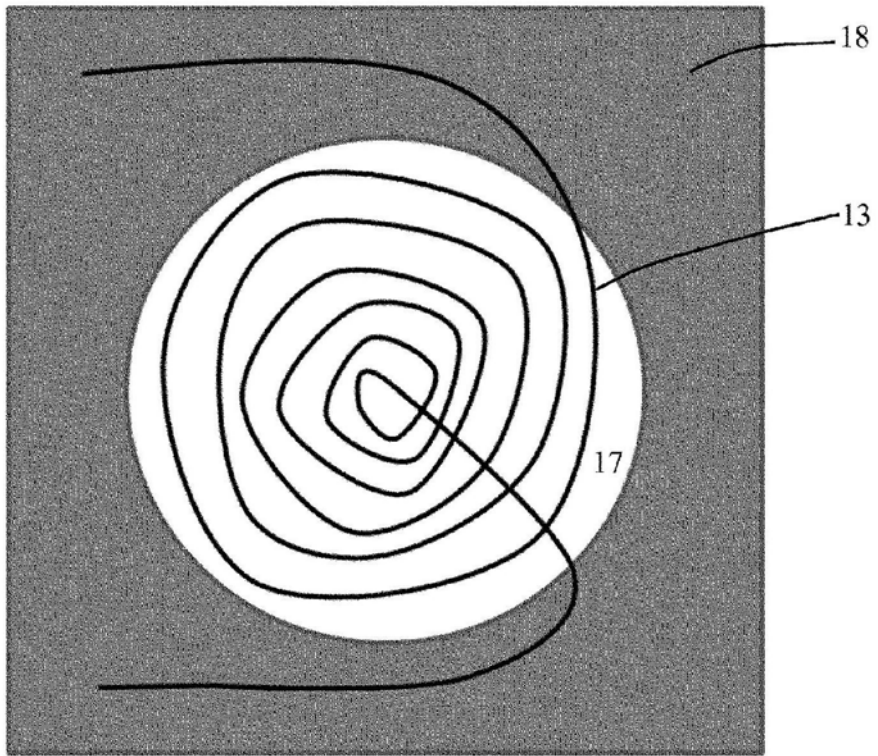


图6

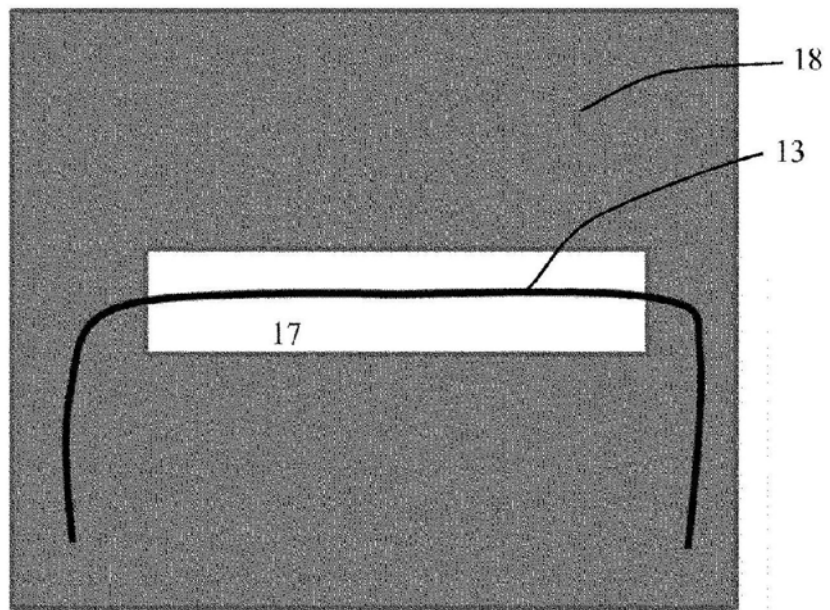


图7

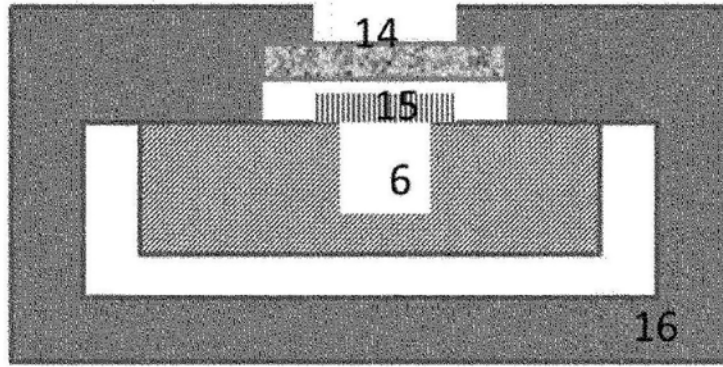


图8