

УДК 614.834

© В. А. Талипов, А. М. Баранов, И. И. Иванов, С. М. Миронов, 2022

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДИКИ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Проведена адаптация известных методик к выполнению селективного низкотемпературного измерения концентрации водорода в составе многокомпонентных горючих газовых смесей и к их практическому применению в газоаналитической технике. Предложенный подход позволяет проводить измерения концентрации водорода как в водородно-углеводородных смесях, так и в водородно-воздушных смесях в широком диапазоне температур от 20 до 200 °С. Показано, что методика на основе измерения количества теплоты, выделяющейся при сгорании известного объема водорода, является более точной по сравнению с традиционным методом измерения концентрации водорода путем измерения отклика терموкаталитического сенсора.

Кл. сл.: измерение концентрации водорода, термокаталитический сенсор, селективность, чувствительность, термокатализ, горючие газы

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений "зеленой" энергетики является использование водорода в качестве экологически чистого горючего [1]. Но использование водорода сталкивается с проблемой, что его практически невозможно транспортировать. Кроме того, он чрезвычайно взрывоопасен в широком диапазоне концентраций от 4.12 до 75 об.% (для водородно-воздушной смеси) и от 4.1 до 96 об.% (для водородно-кислородной смеси), а также имеет повышенную текучесть [2]. Поэтому сейчас водород производят только в местах его потребления. Для мониторинга утечек водорода важно иметь эффективные газоанализаторы в диапазоне его до взрывоопасных концентраций.

Существующие газоанализаторы для обнаружения утечек водорода можно классифицировать по типу преобразователей, который в них используется. К основным преобразователям, применяемым в приборах для газового анализа, относятся: электрохимические [3], полупроводниковые [4] и термокаталитические сенсоры [5, 6]. Каждый тип сенсора имеет свои преимущества и недостатки, которые определяют их области применения. Так, электрохимические и полупроводниковые сенсоры наиболее эффективны в диапазоне ppm-концентраций водорода, а термокаталитические — в до взрывоопасном диапазоне концентраций (0.1–2 об.%).

Во многих технологических процессах водород не присутствует в чистом виде, а является одним

из компонентов углеводородной смеси. В частности, рассматриваются варианты транспортировки водорода в составе метан-водородных смесей или использования метан-водородных смесей в качестве топлива [7]. Поэтому возникает необходимость проводить мониторинг концентрации водорода в многокомпонентных смесях горючих газов и паров.

Газоанализаторы с термокаталитическими сенсорами являются одними из самых распространенных приборов для мониторинга присутствия горючих газов в воздухе. Особенностью термокаталитических сенсоров является то, что они реагируют только на горючие газы, но при этом не обладают селективностью, т.к. на сенсоре окисляются все горючие газы.

Важно отметить: чувствительный элемент термокаталитического сенсора требует нагрева до температуры порядка 400 °С, а сама реакция водорода с кислородом сопровождается выделением тепла.

Из соображений безопасности желательно, чтобы рабочая температура чувствительных элементов термокаталитических сенсоров водорода была как можно ниже, чтобы случайно не спровоцировать взрыв водородно-воздушной смеси, для инициирования которого достаточно всего 20 мкДж энергии.

В то время как основные усилия по улучшению параметров термокаталитических сенсоров направляются на оптимизацию их конструкции и технологии изготовления [8, 9], целью данной работы являлась адаптация известных методик

проведения измерения к селективному низкотемпературному измерению концентрации водорода в составе многокомпонентных горючих газовых смесей и к их практическому применению в газоаналитической технике.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве первичного преобразователя, способного реагировать на широкий ряд горючих газов, в том числе водород, был выбран термокаталитический газовый сенсор [10], который позволяет обнаружить концентрации анализируемых газов в пределах нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР).

Методика I. В аналитическом оборудовании, основанном на термокаталитическом методе детектирования, традиционный способ измерения концентрации водорода подразумевает включение сенсора по схеме измерительного моста Уитстона [11]. В измерительном мосте использовано два термопреобразователя (рабочий и сравнительный сенсоры [12]), последовательно включенных в одну ветвь измерительного моста. Второе плечо моста содержит два последовательно соединенных резистора с заранее известным одинаковым номиналом, величина которого составляет порядка 1–10 кОм. На мостовую схему подается постоянное напряжение, обеспечивающее нагрев рабочего сенсора до температуры, при которой имеет место "горение" горючего газа. Полезным сигналом в такой схеме является разность потенциалов между двумя точками измерительной диагонали мостовой схемы. Аналитическое оборудование с такой схемой измерения обычно калибруют по двум точкам концентраций в рабочем режиме сенсора: в атмосфере чистого воздуха и в атмосфере среды, содержащей анализируемый газ заранее известной концентрации. При этом теплота, выделившаяся в результате процесса беспламенного окисления молекул горючего газа на поверхности каталитического сенсора, приведет к увеличению температуры платинового нагревателя рабочего сенсора и вызовет разбаланс моста [13]. Регистрируемое значение разности потенциалов пропорционально концентрации анализируемого газа. В случае когда анализируемая среда содержит более одного горючего компонента, в процессе каталитического окисления будут участвовать все молекулы, содержащиеся в среде. Таким образом, на температуру платинового нагревателя будут влиять все компоненты газовой смеси. Как следствие, термокаталитический сенсор не имеет селективности к горючим газам и парам. Это ограничивает область его применения только известными однокомпонентными газами.

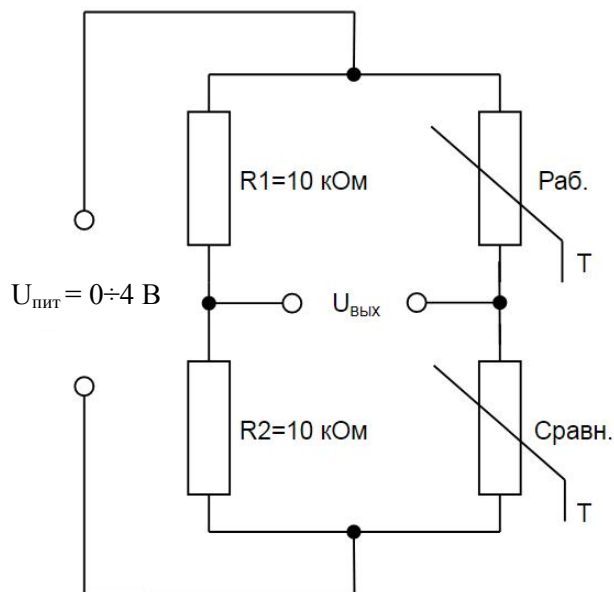


Рис. 1. Мостовая измерительная схема для режима температурного сканирования

Чтобы обеспечить селективное измерение водорода в многокомпонентных смесях горючих газов, необходимо изменить подход к проведению измерений, в частности проводить измерения в режиме "температурного сканирования" [14].

В данной работе температурное сканирование было использовано для определения оптимальной температуры проведения селективных измерений водорода в составе многокомпонентных смесей горючих газов. Для этого был исследован отклик сенсора в диапазоне напряжений от 0 до 4 В с дискретным шагом амплитуды 50 мВ и временем длительности каждого шага 25 с. Измерительная схема для указанного режима показана на рис. 1. Это позволяет получить температурные зависимости отклика сенсора, с помощью которых можно более наглядно объяснить кинетику различных горючих газов на поверхности каталитического сенсора и выбрать оптимальные условия проведения измерений.

Методика II. Вторая методика основана на измерении количества тепла, выделяющегося при сгорании известного объема горючего газа, находящегося внутри корпуса сенсора. Более подробно данная методика описана в работе [15].

Для расчета выделяемого тепла использовалась расширенная обработка данных, основанная на интегрировании площади под измеренной зависимостью отклика сенсора от времени измерения [16].

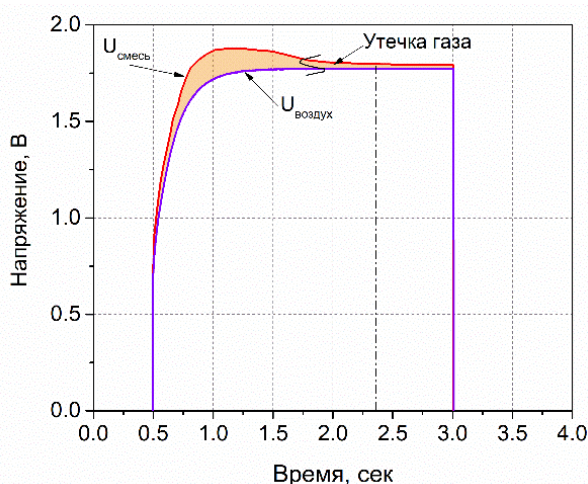


Рис. 2. Отклик сенсора в воздухе и горючем газе

Таким образом, количество тепла, выделяемого в процессе сгорания водорода, пропорционально разнице между зависимостями отклика сенсора в смеси с водородом ($U_{\text{смесь}}$) и без него ($U_{\text{воздух}}$), т.е. разнице площадей (рис. 2). Ввиду того, что напрямую применить интегральное исчисление для определения площади под кривой после окончания измерений затруднительно из-за необходимости хранения большого объема экспериментальных точек и ограниченных возможностей микроконтроллера, интегрирование было заменено суммированием в реальном времени. При этом чем выше частота дискретизации, тем точнее будет результат. После проведения измерений в чистом воздухе и в присутствии водорода вычисляется разность площадей под кривой, которая пропорциональна выделяемому теплу. Перед началом измерений сенсор калибруется путем подачи известной концентрации водорода. Следует отметить, что для обеспечения правильных измерений скорость сгорания водорода должна быть намного больше скорости его натекания внутрь камеры сенсора. Для ограничения натекания водорода в камеру сенсора использовалась диафрагма с диаметром отверстия 0.4 мм. Рабочий сенсор включен в схему делителя с резистором R с номиналом сопротивления, равным 10 Ом, по псевдомостовой схеме, где роль одного из плеч мостовой схемы выполняет ЦАП микроконтроллера [16].

В данной работе были проведены исследования горения как однокомпонентных горючих газовых смесей, так и многокомпонентных газовых смесей, содержащих водород и углеводороды в различных пропорциях исходных концентраций.

Создание смесей, состоящих из двойных и тройных компонентов, осуществлялось с помощью лабораторного стенда, включающего в себя

баллоны с поверочными газовыми смесями заданных концентраций, регуляторы расхода исходных компонентов, ротаметры, смеситель газов и диффузионную измерительную камеру.

Исходными поверочными газовыми смесями (ПГС) являлись: 0.96 об.% H_2 , 0.47 об.% CH_4 , 1.01 об.% C_3H_8 , 0.666 об.% C_4H_{10} . Поток газовых смесей, поступающих из баллонов, регулировался с помощью ротаметров типа: LZM-6T. Газовые потоки, проходя через смеситель, образовывали многокомпонентную смесь горючих газов, которую подавали на вход диффузионной измерительной газовой камеры. В камере размещали измерительную плату с установленным набором сенсоров. Для передачи данных плата подключалась к ЭВМ, после чего производили обработку полученных результатов измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости отклика сенсора от приложенного напряжения, полученные в процессе температурного сканирования, для водорода и некоторых предельных углеводородов приведены на рис. 3. Эти зависимости, за исключением водорода, имеют S-образную форму. Отклик сенсора появляется при определенной, характерной для данного газа температуре (зависимость температуры термокаталитического сенсора от приложенного к нему напряжения приведена на верхней шкале рис. 3). Далее величина отклика быстро нарастает с увеличением температуры. В диапазоне температур

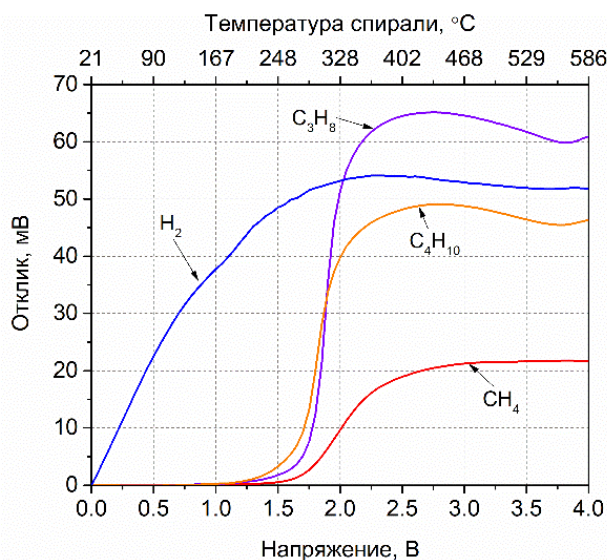


Рис. 3. Зависимости отклика сенсора от приложенного напряжения для водорода и углеводородов

400–470 °С отклик сенсора достигает максимального значения для всех исследуемых газов. При этом он зависит от температуры, что связано с диффузионной составляющей процессов, происходящих в камере сенсора. Данный диапазон температур традиционно является рабочим для термокаталитических сенсоров, т.к. случайные ошибки в установлении и поддержании температуры в данном диапазоне приводят к минимальной величине ошибок в измерении величины отклика.

Такой характер изменения сигнала в результате повышения температуры сенсора объясняется кинетическими и диффузионными механизмами, происходящими на поверхности каталитически активного вещества.

Важно отметить, что в диапазоне температур от 20 до 200 °С термокаталитический сенсор имеет практически нулевой отклик для всех исследованных углеводородов. Это связано с тем, что температура на поверхности катализатора недостаточна для начала процесса окисления молекул горючих газов. Однако в среде водорода сигнал на выходе мостовой схемы можно заметить даже при достаточно низких температурах нагрева, что связано с высокой активностью катализатора, содержащего платину и палладий [5].

На основе полученных данных было выдвинуто предположение, о возможности селективного определения концентрации водорода в составе горючей газовой смеси в диапазоне температур, достаточно высоких для начала процесса окисления водорода и одновременно достаточно низких для начала процесса окисления других горючих газов.

Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены измерения в соответствии с описанными выше двумя методиками проведения измерений.

В соответствии с методикой I были сняты температурные зависимости отклика термокаталитического сенсора в смесях, содержащих два или три горючих газа, одним из которых обязательно являлся водород. Полученные S-образные характеристики для многокомпонентных газовых смесей представлены на рис. 4.

Анализируя зависимости, представленные на рис. 4, можно сделать вывод о том, что в диапазоне температур 20–200 °С сенсор имеет отклик, который вызван процессом окисления исключительно водорода.

Следует отметить, что зависимости для многокомпонентных смесей имеют меньший отклик в сравнении с откликом для чистого водорода. Это связано с тем, что для приготовления смеси были использованы ПГС, которые разбавляли друг друга, в результате чего концентрации исходных компонентов снижались. Для наглядного представления

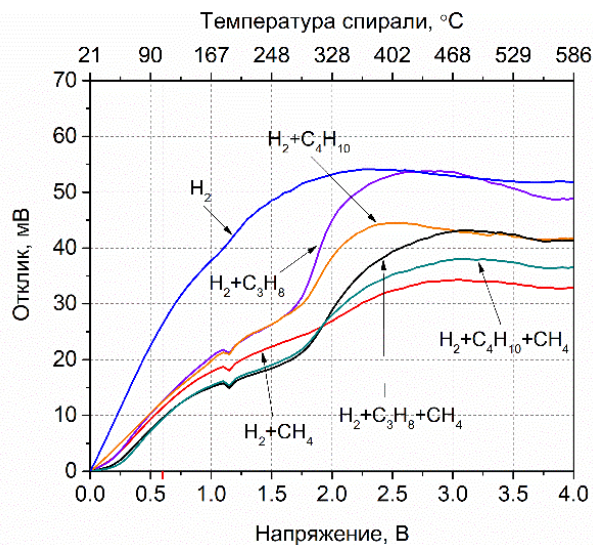


Рис. 4. Зависимости отклика сенсора от приложенного напряжения для водорода (из рис. 3) и двух- и трехкомпонентных смесей

концентрации всех компонентов были сведены в табл. 1.

В принципе для расчета концентрации водорода можно взять любое значение температуры в диапазоне от 20 до 200 °С. Но т.к. для инициирования взрыва водородно-воздушных смесей требуется незначительная энергии (порядка 20 мкДж), то чем меньше температура сенсора, тем безопаснее их применение.

Расчет концентрации H_2 проводили при напряжении 0.6 В, что соответствует температуре ~ 105 °С. Указанное значение напряжения было выбрано в связи с тем, что, во-первых, температура достаточно высока для реакции полного окисления водорода на поверхности частиц Pt и Pd в пределах НКПР [17], во-вторых, сигнал на выходе мостовой схемы находится выше уровня шумов и его можно обработать без потерь современной вычислительной техникой, в-третьих, значение температуры выше температуры кипения воды, что немаловажно для уменьшения влияния влажности при проведении измерений.

Значение отклика сенсора, взятое при напряжении 0.6 В в соответствующей смеси, отнесенное к отклику сенсора в среде чистого водорода, взятое при тех же условиях из рис. 3, будет составлять концентрацию H_2 в смеси, полученную экспериментальным путем. Значения рассчитанной концентрации приведены в табл. 1 (колонка "измеренная концентрация H_2 ").

Табл. 1. Исходные данные исследованных газовых смесей и результаты измерений концентрации водорода по методике I

| № смеси | Поток компонентов газовой смеси | | | | Заданная концентрация H ₂ в смеси | Компонент 2 | Компонент 3 | Измеренная концентрация H ₂ при 0.6 В |
|---------|---------------------------------|--------------------------|---|---|--|-------------|-------------|--|
| | Водород (H ₂) | Метан (CH ₄) | Пропан (C ₃ H ₈) | Бутан (C ₄ H ₁₀) | | | | |
| | Относительные единицы | | | | | | | |
| 1 | 32 | – | 16 | – | 0.64 | 0.337 | – | 0.6 |
| 2 | 36 | 24 | – | – | 0.576 | 0.188 | – | 0.545 |
| 3 | 12 | – | – | 24 | 0.32 | 0.444 | – | 0.596 |
| 4 | 28 | 28 | – | 32 | 0.274 | 0.149 | 0.241 | 0.447 |
| 5 | 20 | 26 | 24 | – | 0.305 | 0.174 | 0.346 | 0.456 |

Из табл. 1 видно, что полученные экспериментальные значения для 1-й и 2-й смесей достаточно хорошо совпадают с заданными значениями, а для 3, 4 и 5-й смесей — не совпадают с заданными. Такие результаты, по-видимому, связаны с тем, что в этом диапазоне напряжений имеет место сильная зависимость отклика сенсора от тем-

пературы. Поэтому небольшие неконтролируемые изменения температуры сенсора могут приводить к большой погрешности измерений концентрации водорода. При этом в данных экспериментах контролируемой величиной является подаваемое на сенсор напряжение, а температура сенсора в процессе измерений никак не контролируется.

Табл. 2. Исходные данные исследованных газовых смесей и результаты измерений концентрации водорода по методике II

| Номер газовой смеси в соответствии с рис. 5, 6 | Поток компонентов газовой смеси | | | | Заданная концентрация H ₂ в смеси | Компонент 2 | Расчетная концентрация H ₂ в смеси |
|--|---------------------------------|--------------------------|---|---|--|-------------|---|
| | Водород (H ₂) | Метан (CH ₄) | Пропан (C ₃ H ₈) | Бутан (C ₄ H ₁₀) | | | |
| | Относительные единицы | | | | | | |
| 1 | 52 | – | 20 | – | 0.693 | 0.281 | 0.639 |
| 2 | 32 | – | 60 | – | 0.334 | 0.659 | 0.311 |
| 3 | 64 | 20 | – | – | 0.731 | 0.112 | 0.665 |
| 4 | 28 | – | – | 54 | 0.328 | 0.439 | 0.305 |
| 5 | 28 | – | – | 24 | 0.517 | 0.307 | 0.470 |

Для того чтобы обеспечить одинаковые условия проведения измерений по I и II методикам, на делитель подавалось напряжение 1.1 В. При этом часть напряжения падала на резисторе, и на сенсор подавалось напряжение 0.6 В (соответствующее методике I). Длительность импульса 2.5 с была подобрана экспериментальным путем, чтобы обеспечить полное выгорание H_2 в камере сенсора.

В качестве смесей были взяты концентрации ПГС, указанные в табл. 2. На рис. 5 представлены

экспериментальные зависимости отклика сенсора при сгорании водорода в смеси с разными углеводородами.

На рис. 6 изображены зависимости разницы сигналов, полученных в процессе проведения измерений газовых смесей (табл. 2) и чистого воздуха. Интеграл площади под кривой приведенных зависимостей пропорционален подаваемой концентрации H_2 .

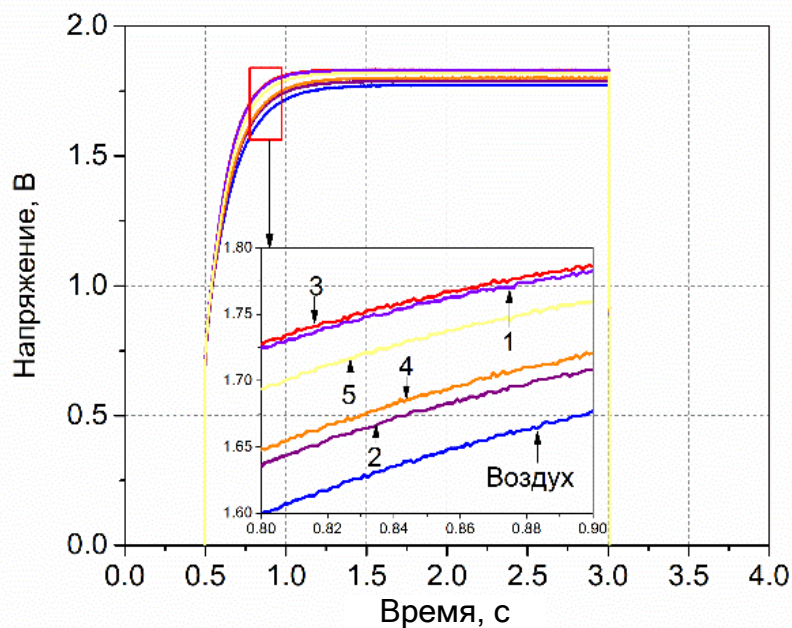


Рис. 5. Отклик сенсора в различных газовых смесях 1–5 (по табл. 1)

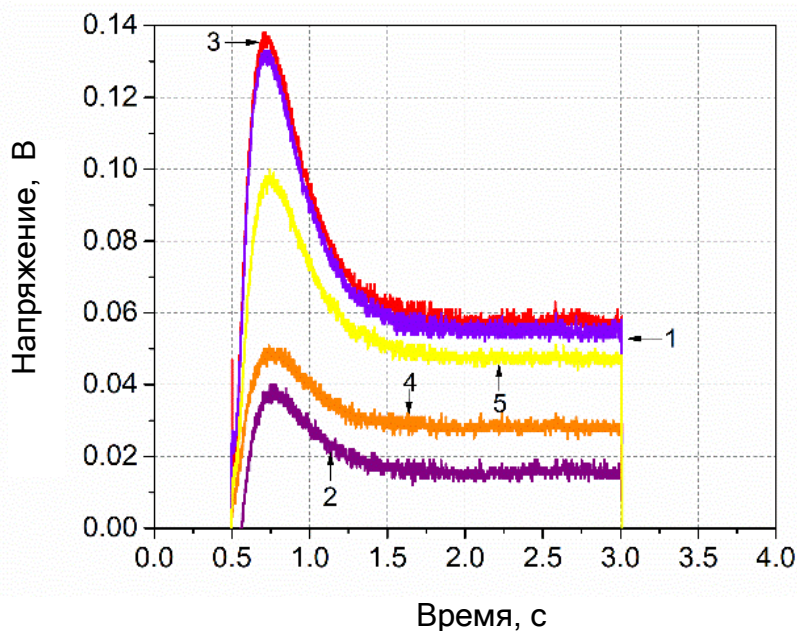


Рис. 6. Разница сигналов между реакцией датчика на подаваемые газовые смеси 1–5 (по табл. 2) и воздух

На основе полученных данных были рассчитаны значения концентрации водорода, которые представлены в табл. 2. Сравнение заданных и измеренных значений концентрации водорода, приведенных в табл. 1 и табл. 2, показывает: методика II позволяет измерить концентрацию водорода с большей точностью. Это может быть связано с тем, что методика II основана на сгорании постоянного объема водорода внутри корпуса сенсора. Как видно из рис. 6, сгорание водорода фактически происходит за 1 с (рис. 6). При этом можно ожидать, что кинетика сгорания будет зависеть от температуры в диапазоне 20–200 °С, но в любом случае за 2.5 с измерений "сгорит" весь водород, находящийся внутри корпуса сенсора. Дополнительную неопределенность может вызвать разный отвод тепла от чувствительного элемента сенсора при разной температуре. Но чувствительный элемент нагрет до температуры чуть выше 100 °С. Поэтому теплоотвод не будет сильно зависеть от температуры чувствительного элемента.

При этом важно отметить, что данная методика требует проведения периодических измерений, т.к. после каждого измерения состав воздушной среды внутри корпуса сенсора должен обновиться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью адаптации существующих методов к задаче селективного низкотемпературного измерения концентрации водорода в составе многокомпонентных горючих газовых смесей и его практического применения в газоаналитической технике было проведено сравнение двух известных методик измерения: традиционной методики измерения концентрации водорода, основанной на регистрации отклика термokatалитического сенсора, и методики, основанной на определении количества теплоты, выделяющейся при сгорании известного объема водорода в рабочей камере термokatалитического сенсора.

Было показано, что обе методики потенциально позволяют проводить измерения концентрации водорода в смесях в широком диапазоне температур от 20 до 200 °С, в то время как традиционно при аналогичных измерениях рабочая температура термokatалитических сенсоров выше 400 °С. При этом нижний предел температурного диапазона определяется главным образом величиной чувствительности сенсора. Верхнее значение температурного диапазона должно быть ниже температуры начала "горения" углеводородов в целевых газовых смесях (это значение зависит от вида катализатора и типа углеводорода). В данной работе сравнение методик проводилось при температуре 106 °С.

Таким образом, подбирая температуру проведения измерений, можно адаптировать существующие газоанализаторы с термokatалитическими сенсорами к селективному измерению водорода. Важно отметить, что указанные результаты справедливы для Pd/Pt-катализатора, который получен из водного раствора, содержащего 0.6 М PdCl₂ и 0.2 М H₂PtCl₆. Для других типов катализаторов необходимо провести аналогичные исследования температурных зависимостей отклика от приложенного напряжения, чтобы обеспечить "горение" только водорода на катализаторе.

Показано, что методика на основе измерений количества теплоты, выделяющейся при сгорании известного объема водорода, является более точной. Очевидно, что методика подходит как для водородно-углеводородных смесей, так и для водородно-воздушных смесей. Также стоит упомянуть, что предложенная методика имеет импульсный характер, что в свою очередь уменьшает энергопотребление сенсора и позволяет создать газоанализаторы, имеющие долговременное автономное питание.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-57-56001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furat D., Martin A., Shafiullah G.M.* Hydrogen production for energy. An overview // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, is. 7. P. 3847–3869.
2. ГОСТ Р 51673-2000. Государственный стандарт РФ. Водород газообразный чистый, 01.01.2002.
3. *Калякин А.С., Фадеев Г.И., Волков А.Н., Горбова Е.В., Демин А.К.* Электроды для потенциометрических твердоэлектродных сенсоров с неразделенными газовыми пространствами для измерения содержания горючих газов CO и H₂ в газовых смесях // *Электрохимия*. 2015. Т. 51, № 2. С. 162–170.
4. *Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A., Vasiliev A.A.* Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2021. Vol. 334. Id. 129376. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129376
5. *Иванов И.И., Баранов А.М., Талипов В.А., Мионов С.М., Колесник И.В., Напольский К.С.* Разработка эффективных сенсоров обнаружения дозврывоопасных концентраций H₂ // *Научное приборостроение*. 2021. Т. 31, № 3. С. 25–36.
URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst3.php#abst4>
6. *Del Orbe D.V., Yang H., Cho I., Park J., Choi J., Woo Hang S., Park I.* Low-power thermocatalytic hydrogen sensor based on electrodeposited cauliflower-like nanostructured Pt black // *Sens. Actuators B: Chem*. 2021. Vol. 329. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129129

7. Арутюнов В.С., Беляев А.А., Трошин К.Я., Арутюнов А.В., Царенко А.А., Никитин А.В. Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания // Нефтегазохимия. 2019. № 3-4. С. 5–17.
8. Hao L., Ruijie W., Huabin L., Liying H., Wenjing Y., Zhongqiu H., Shurui F., Yi W. A novel catalytic-type gas sensor based on alumina ceramic substrates loaded with catalysts and printed electrodes // Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 49. P. 93–101.
9. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V., Garshev A.V., Skryabina O.V., Mironov S.M., Baranchikov A.E., Karpov E.E., Napolskii K.S. Microhotplate catalytic sensors based on anodic alumina: operando study of methane sensitivity hysteresis // Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. Vol. 330. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129307
10. Karpov-Sensor. Производство термокatalитических сенсоров горючих газов. Электронный ресурс URL: <http://karpov-sensor.com/> (14.11.2021).
11. Somov A., Baranov A., Spirjakin D., Passerone R. Circuit design and power consumption analysis of wireless gas sensor nodes: one-sensor versus two-sensor approach // IEEE Sensors, 2014. Vol. 14. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2309001
12. Tianyu Z., Yuchen Z., Pengzhan L., Junhui H. A novel strategy to identify gases by a single catalytic combustible sensor working in its linear range // Sensors and Actuators B: Chemical. 2020. Vol. 321. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128514
13. Карпов Е.Ф., Басовский Б.И. Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах: Справочное пособие. М.: Недра, 1994. 336 с.
14. Korotcenkov G., Cho B.K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 188. P. 709–728. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.101
15. Ivanov I.I., Baranov A.M., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Methodology for estimating potential explosion hazard of hydrocarbon with hydrogen mixtures without identifying gas composition // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. Vol. 293. P. 273–280. DOI: 10.1016/j.snb.2019.05.001
16. Ivanov I., Baranov M.A., Spirjakin D., Akbari S., Mironov S., Talipov V. Advanced Data Processing for Monitoring the Explosiveness of Combustible Gas Mixtures. //10th Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO). 2021. P. 1–5. DOI: 10.1109/MECO52532.2021.9460264
17. L'vov B.V., Galwey A.K. Catalytic oxidation of hydrogen on platinum // J Therm Anal Calorim. 2013. Vol. 112. P. 815–822. DOI: 10.1007/s10973-012-2567-0

**Научно-технический центр измерительных
газочувствительных датчиков им. Е.Ф. Карпова,
г. Люберцы (Талипов В.А., Миронов С.М.)**

**Московский авиационный институт (Баранов А.М.,
Иванов И.И.)**

Контакты: Талипов Владислав Андреевич,
vt174@mail.ru

Материал поступил в редакцию 17.11.2021

LOW TEMPERATURE METHODS FOR SELECTIVE DETERMINATION OF HYDROGEN CONCENTRATION IN GAS ANALYTICAL TECHNOLOGY

V. A. Talipov¹, A. M. Baranov², I. I. Ivanov², S. M. Mironov¹

¹Scientific and Technical Center for Gas Sensing Sensors named after E.F. Karpov, Lyubertsy, Russia

²Moscow Aviation Institute, Russia

The adaptation of known measurement techniques for selective low-temperature measurement of hydrogen concentration in the composition of multicomponent combustible gas mixtures and their practical application in gas analytical technology has been carried out. The proposed approach makes it possible to measure the hydrogen concentration in both hydrogen-hydrocarbon mixtures and hydrogen-air mixtures in a wide temperature range from 20 to 200 °C. The method of measuring the amount of heat released during the combustion of a known volume of hydrogen has been proved to be more accurate than the traditional method of detecting hydrogen concentration by measuring the response of a catalytic sensor.

Keywords: measurement of hydrogen concentration, catalytic sensor, selectivity, sensitivity, thermocatalysis, combustible gases

INTRODUCTION

One of the promising areas of green energy is the use of hydrogen as an environmentally friendly fuel [1]. However, using hydrogen has the drawback of being nearly impossible to transport. Furthermore, it has increased fluidity and is exceedingly explosive in a wide concentration range from 4.12 up to 75 vol.% (for a hydrogen-air mixture) and from 4.1 to 96 vol.% (for a hydrogen-oxygen mixture), and also has increased fluidity. [2]. As a result, now hydrogen is produced only in locations where it is consumed. It is critical to have efficient gas analyzers in the range of hydrogen pre-explosive concentrations to monitor hydrogen leakage.

Existing gas analyzers for detecting hydrogen leaks can be classified based on to the type of converters that are used in them. The most common converters used in gas analysis instruments include electrochemical [3], semiconductor [4] and thermocatalytic [5, 6] sensors. Each type of sensor has its own benefits and drawbacks, that determine the field of application. Thus, electrochemical and semiconductor sensors work best in the ppm range of hydrogen concentrations, while thermocatalytic sensors are most effective in the pre-explosive concentration range (0.1–2 vol.%).

Hydrogen is not present in its pure form in many technological processes, but it is one of the components of the hydrocarbon mixture. In particular, options for delivering hydrogen as part of methane-hydrogen mixtures or for using methane-hydrogen mixtures as fuel are considered in [7]. As a result, the concentration of hydrogen in multicomponent mixes of flammable gases and vapors must be monitored.

Gas analyzers with thermocatalytic sensors are among the most common instruments for measuring the presence of flammable gases in the air. Thermocatalytic sensors have the advantage of reacting only to combustible gases, but they lack selectivity because all combustible gases are oxidized on the sensor.

It's worth noting that a thermocatalytic sensor's sensitive element must be heated to around 400 °C, and the reaction of hydrogen with oxygen is accompanied by the release of heat.

The operating temperature of the detecting elements of thermocatalytic hydrogen sensors should be as low as possible for safety reasons, so as not to accidentally cause an explosion of the hydrogen-air mixture, which requires just 20 μJ of energy to initiate.

While the main efforts to improve the parameters of thermocatalytic sensors are focused on optimizing their design and manufacturing technology [8, 9], the purpose of this study was to adapt existing techniques to selective low-temperature hydrogen concentration measurement in multicomponent combustible gas mixtures and their practical application in gas analytical technology.

EXPERIMENTAL DETAILS

A thermocatalytic gas sensor was chosen [10] as a primary converter capable of responding to a wide variety of combustible gases, including hydrogen, for detecting the concentration of studied gases within the lower concentration limit of flammability (LEL).

Method I. Traditionally, analytical equipment based on the thermocatalytic detection method measures the hydrogen concentration using a Wheatstone measuring bridge sensor [11]. Two thermal converters (working

and comparative sensors [12]) are connected in series to one branch of the measuring bridge. The bridge's second leg is made up of two connected in series resistors with the same previously determined value of roughly 1–10 k Ω . The bridge circuit receives a constant voltage, which heats the functioning sensor to the temperature at which the flammable gas "burns". The potential difference between two points on the measuring diagonal of the bridge circuit is a useful signal in such a circuit. In the operational mode of the sensor, analytical equipment with this measurement scheme is commonly calibrated against two concentration points: in an environment of clean air and in an atmosphere containing the analyzed gas at a predefined concentration. The heat emitted as a result of flameless oxidation of combustible gas molecules on the surface of the catalytic sensor generates an imbalance in the bridge by raising the temperature of the platinum heater of the working sensor [13]. The potential difference recorded value is proportional to the concentration of the examined gas. When the examined medium contains more than one combustible component, the catalytic oxidation process involves all of the molecules in the medium. As a result, the temperature of the platinum heater is affected by all components of the gas combination. As a consequence, there is no selectivity for combustible gases and vapors in the thermo-catalytic sensor. This limits the scope of its application only to known one-component gases.

To enable selective hydrogen measurement in multicomponent mixtures of combustible gases, a different method to measurements is required, namely measurements in the "temperature scanning" mode [14].

In this study, temperature scanning was employed to determine the optimal temperature for performing selective measurements of hydrogen in the composition of multicomponent mixtures of combustible gases. For this, the sensor response was studied in the voltage range from 0 to 4 V with a discrete amplitude step of 50 mV and a duration of 25 s for each step. Fig. 1. depicts the measuring circuit for the mode. This allows the temperature dependences of the sensor response to be obtained, allowing for a better understanding of the kinetics of various combustible gases on the surface of the catalytic sensor and the selection of the optimal measurement conditions.

Fig. 1. Bridge measuring circuit for temperature scanning mode

Method II. The second technique is based on measuring the amount of heat emitted during the combustion of a known volume of combustible gases inside the sensor housing. This technique is described in more detail in [15].

We used extended data processing based on the integration of the area under the recorded dependence of the sensor response on the measurement time to determine the heat generated [16]. Thus, the quantity of heat released during the hydrogen combustion is proportional to the difference between the dependences of the sensor response in a mixture with hydrogen ($U_{\text{смесь}}$) and without it ($U_{\text{воздух}}$), that is, the difference in areas (Fig. 2). Because it is difficult to use integral calculus to determine the area under the curve after the end of measurements due to the necessity to store a large number of experimental points and the limited capabilities of the microcontroller, the integration was replaced by real-time summation. And the higher the sampling rate, the more accurate the results are. After measurements in pure air and in the presence of hydrogen, the area difference under the curve is calculated, the result is proportional to the heat generated. Before starting measurements, the sensor is calibrated by supplying a known hydrogen concentration. It should be noted that the rate of hydrogen combustion must be much higher than the rate of inflow into the sensor chamber to ensure correct measurements. A diaphragm with a hole diameter of 0.4 mm was used to limit the inflow of hydrogen into the sensor chamber. The working sensor is used in the divider circuit with a resistor R with a resistance rating of 10 Ω according to a pseudo-bridge circuit: the DAC of the microcontroller [16] serves as one of the bridge circuit legs.

Fig. 2. Sensor response in air and combustible gas

We investigated the combustion of both single-component combustible gas mixtures as well as multicomponent gas mixtures containing hydrogen and hydrocarbons in varying proportions of initial concentrations in this study.

The creation of mixtures consisting of double and triple components was carried out using a laboratory stand, which includes cylinders with calibration gas mixtures of specified concentrations, flow controllers for initial components, rotameters, a gas mixer, and a diffusion measuring chamber.

The initial calibration gas mixtures (CGM) were: 0.96 vol.% H₂, 0.47 vol.% CH₄, 1.01 vol.% C₃H₈, 0.666 vol.% C₄H₁₀. The flow of gas mixtures coming from the cylinders was controlled using rotameters of the type LZM-6T. Gas flows, passing through the mixer, formed a multicomponent mixture of combustible gases, which was fed into the inlet of the diffusion measuring gas chamber. The chamber was equipped with a measuring board with an installed set of sensors. For data transmission, the board was connected to a computer. After that, the obtained measurement results were processed.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3 depicts the dependences of the sensor response on applied voltage, obtained during temperature scanning, for hydrogen and some saturated hydrocarbons. These dependences, with the exception of hydrogen, are S-shaped. The sensor response appears at a certain temperature specific for a given gas (the dependence of the temperature of the thermocatalytic sensor on the voltage applied to it is shown on the upper scale in Fig. 3). The value of the response increases rapidly with increasing temperature. The sensor response reaches its maximum value for all gases under investigation in the temperature range of 400–470 °C. Moreover, it depends on temperature, which is associated with the diffusion component of the processes occurring in the sensor chamber. This temperature range is traditionally a working temperature range for catalytic thermocouple sensors, since random errors in establishing and maintaining the temperature in this range lead to a minimum amount of errors in measuring the response value.

Fig. 3. The dependences of the sensor response on the applied voltage for hydrogen and hydrocarbons

This nature of the signal change as a result of an increase in the sensor temperature is explained by the kinetic and diffusion mechanisms occurring on the surface of the catalytically active substance.

It is important to note that in the temperature range from 20 to 200 °C the thermocatalytic sensor has practically zero response for all studied hydrocarbons. This is due to the fact that the temperature on the catalyst surface is not sufficient to initiate the oxidation of combustible gas molecules. However, in a hydrogen atmosphere, the signal at the output of the bridge circuit can be seen even at sufficiently low heating temperatures, which is a consequence of the high activity of the catalyst containing platinum and palladium [5].

Based on the data obtained, an assumption was made about the possibility of selective determination of the hydrogen concentration in the composition of a combustible gas mixture in a temperature range high enough to start the oxidation of hydrogen and at the same time low enough to start the oxidation of other combustible gases.

To test the hypothesis put forward, measurements were carried out in accordance with the two measurement techniques described above.

In accordance with method I, the temperature dependences of the response of a thermocatalytic sensor in mixtures containing two or three combustible gases, one of which was necessarily hydrogen, were recorded.

The obtained S-shaped characteristics for multicomponent gas mixtures are shown in Fig. 4.

Analyzing the dependences presented in Fig. 4, we can conclude that in the temperature range of 20–200 °C the sensor has a response caused by the oxidation process of exclusively hydrogen.

Fig. 4. Dependences of the sensor response on the applied voltage for hydrogen (from Fig. 3) and two- and three-component mixtures

It should be noted that the dependences for multicomponent mixtures have a lower response in comparison with the response for pure hydrogen. This is due to the fact that for the preparation of the mixture, CGMs were used, which diluted each other, as a result the concentrations of the initial components decreased. For a visual representation, the concentrations of all components are summarized in Tab. 1.

In principle, to calculate the hydrogen concentration, one can take any temperature value in the range from 20 to 200 °C. But since the initiation of the explosion of hydrogen-air mixtures requires insignificant energy (about 20 μJ), the lower the temperature of the sensor, the safer the application.

Tab. 1. The initial data on the investigated gas mixtures and the results of measurements of the hydrogen concentration by method I.

The H₂ concentration was calculated at a voltage of 0.6 V, which corresponds to a temperature of ~105 °C. This voltage value was chosen due to the fact that, firstly, the temperature is high enough for the reaction of complete hydrogen oxidation on the surface of Pt and Pd particles within the LEL [17], secondly, the signal at the output of the bridge circuit is above the noise level and it can be processed without loss by modern computing technology, and thirdly, the temperature value is higher than the boiling point of water, which is important for reducing the effect of humidity during measurements.

The value of the sensor response, taken at a voltage of 0.6 V in the investigated mixtures, referred to the sensor response in the pure hydrogen medium, taken under the same conditions (Fig. 3) is the experimentally obtained concentration of H₂ in the mixture. The values of the calculated concentration are given in Tab. 1 (column "measured concentration of H₂").

Tab. 1 shows that the experimental values obtained for the 1st and 2nd mixtures coincide rather well with the preset values, and for 3rd, 4th and 5th mixtures, they do not coincide with the preset values. Such re-

sults are apparently due to the fact that in this voltage range there is a strong dependence of the sensor response on temperature; therefore, small uncontrolled changes in the sensor temperature can cause large errors in measuring the hydrogen concentration. In these experiments, the controlled value is the voltage applied to the sensor, and the temperature of the sensor during the measurements is not controlled in any way.

In order to ensure the same conditions for carrying out measurements according to methods I and II, a voltage of 1.1 V was applied to the divider. In this case, part of the voltage dropped across the resistor and a voltage of 0.6 V (corresponding to the method I) was applied to the sensor. The pulse duration of 2.5 s was selected experimentally to ensure complete burnout of H₂ in the sensor chamber.

Tab. 2. Initial data on the investigated gas mixtures and the results of measurements of the hydrogen concentration by method II.

The concentrations of CGMs indicated in Tab. 2 were taken as the mixtures. Fig. 5 shows the experimental dependence of the sensor response during the combustion of hydrogen in a mixture with different hydrocarbons.

Fig. 5. Sensor response in various gas mixtures 1–5 (according to Tab. 1)

Fig. 6 shows the dependence of the difference between the signals obtained during measurements of gas mixtures (Tab. 2) and pure air. The integral of the area under the curve of these dependences is proportional to the supplied concentration of H₂.

Fig. 6. The variance between the sensor's response to the supplied gas mixtures 1–5 (according to Tab. 2) and air

Based on the data obtained, the values of the hydrogen concentration are calculated and presented in Tab. 2. Comparison of the set and measured values of the hydrogen concentration given in Tab. 1 and 2 shows that method II makes it possible to measure the hydrogen concentration with greater accuracy. This may be due to the fact that the method II is based on the combustion of a constant volume of hydrogen inside the sensor housing. Fig. 6 shows that the combustion of hydrogen, in fact, occurs for 1 s (Fig. 6). In this case,

the combustion kinetics is expected to depend on the temperature in the range of 20–200 °C, but, in any case, within 2.5 s of measurements, all the hydrogen inside the sensor housing "burns out". Additional uncertainty can be caused by different heat removal rates from the sensitive element sensor at different temperatures. But the sensitive element gets heated to a temperature of just over 100 °C. Therefore, the heat removal is not highly dependent on the temperature of the sensing element.

At the same time, it is important to note that this technique requires periodic measurements, since, after each measurement, the composition of the air environment inside the sensor housing must be updated.

CONCLUSION

In order to adapt existing methods to the problem of selective low-temperature measurement of hydrogen concentration in multicomponent combustible gas mixtures and its practical application in gas analytical technology, a comparison was made between two known measurement techniques: the traditional technique for measuring the hydrogen concentration based on recording the response of a thermocatalytic sensor, and a technique based on determining the amount of heat released during the combustion of a known volume of hydrogen in the working chamber of a thermocatalytic sensor.

It has been shown that both methods potentially allow measuring the hydrogen concentration in mixtures in a wide temperature range from 20 to 200 °C, while traditionally, the operating temperature of thermocatalytic sensors is above 400 °C during similar measurements. In this case, the lower limit of the temperature range is determined mainly by the value of the sensor sensitivity. The upper value of the temperature range should be lower than the temperature of the beginning of "combustion" of hydrocarbons in the target gas mixtures (this value depends on the type of catalyst and the type of hydrocarbon). In this work, the comparison of methods was carried out at a temperature of 106 °C.

Thus, by assorting the temperature of the measurements, it is possible to adapt the existing gas analyzers with thermocatalytic sensors for the selective measurement of hydrogen. It is important to note that the results obtained are valid for a Pd / Pt catalyst prepared from an aqueous solution containing 0.6 M PdCl₂ and 0.2 M H₂PtCl₆. For other types of catalysts, it is necessary to carry out similar studies of the temperature dependence of the response on the applied voltage in order to ensure only the "combustion" of hydrogen on the catalyst.

It is shown that the technique based on measuring the amount of heat released during the combustion of a known volume of hydrogen is more accurate. Obviously, the technique is suitable for both hydrogen-

hydrocarbon mixtures and hydrogen-air mixtures. It is also worth mentioning that the proposed method has a pulsed nature, which reduces the power consumption of the sensor and makes it possible to create gas analyzers with a long-term autonomous power supply.

REFERENCES

1. Furat D., Martin A., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy. An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, is. 7, pp. 3847–3869. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
2. GOST R 51673-2000. Gosudarstvennyy standart RF. *Vodorod gazoobraznyy chisty* [State standard of the Russian Federation. Hydrogen gas pure], 01.01.2002. (In Russ.).
3. Kalyakin A.S., Fadeev G.I., Volkov A.N., Gorbova E.V., Demin A.K. [Electrodes for potentiometric solid-electrolyte sensors with nonseparated gas spaces for measuring the contents of combustible CO and H₂ gases in gas mixtures]. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2015, vol. 51, no. 2, pp. 162–170. DOI: 10.1134/S1023193515020068 (In Russ.).
4. Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A., Vasiliev A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 334, Id. 129376. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129376
5. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Kolesnik I.V., Napolskii K.S. [Development of effective sensors for detecting pre-explosive H₂ concentrations]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 3, pp. 25–36. DOI: 10.18358/np-31-3-12536 (In Russ.).
6. Del Orbe D.V., Yang H., Cho I., Park J., Choi J., Woo Hang S., Park I. Low-power thermocatalytic hydrogen sensor based on electrodeposited cauliflower-like nanostructured Pt black. *Sens. Actuators B: Chem*, 2021, vol. 329, Id 129129. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129129
7. Arutyunov V.S., Belyaev A.A., Troshin K.Ya., Arutyunov A.V., Tsarenko A.A., Nikitin A.V. [On the use of methane-hydrogen mixtures in internal combustion engines]. *Neftgazokhimiya* [Oil & gas chemistry], 2019, no. 3-4, pp. 5–17. (In Russ.).
8. Hao L., Ruijie W., Huabin L., Liying H., Wenjing Y., Zhongqiu H., Shurui F., Yi W. A novel catalytic-type gas sensor based on alumina ceramic substrates loaded with catalysts and printed electrodes. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 49, pp. 93–101. DOI: 10.1016/j.cjac.2021.09.002
9. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V., Garshev A.V., Skryabina O.V., Mironov S.M., Baranchikov A.E., Karpov E.E., Napolskii K.S. Microhotplate catalytic sensors based on anodic alumina: operando study of methane sensitivity hysteresis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 330, Id 129137. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129307
10. Karpov-Sensor. *Proizvodstvo termokataliticheskikh sensorov goryuchikh gazov* [Production of thermocatalytic flammable gas sensors]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (accessed 14.11.2021). (In Russ.).
11. Somov A., Baranov A., Spirjakin D., Passerone R. Circuit design and power consumption analysis of wireless gas sensor nodes: one-sensor versus two-sensor approach. *IEEE Sensors*, 2014, vol. 14. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2309001
12. Tianyu Z., Yuchen Z., Pengzhan L., Junhui H. A novel strategy to identify gases by a single catalytic combustible sensor working in its linear range. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, vol. 321, Id 128514. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128514
13. Karpov E.F., Basovskii B.I. *Kontrol' provetrivaniya i degazatsii v ugol'nykh shakhtakh: Spravochnoe posobie* [Ventilation control and degassing in coal mines: Reference Manual]. Moscow, Nedra Publ., 1994. 336 p. (In Russ.).
14. Korotcenkov G., Cho B.K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 188, pp. 709–728. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.101
15. Ivanov I.I., Baranov A.M., Akbari S., Mironov S., Karpova E. Methodology for estimating potential explosion hazard of hydrocarbon with hydrogen mixtures without identifying gas composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 293, pp. 273–280. DOI: 10.1016/j.snb.2019.05.001
16. Ivanov I., Baranov M.A., Spirjakin D., Akbari S., Mironov S., Talipov V. Advanced Data Processing for Monitoring the Explosiveness of Combustible Gas Mixtures. *10th Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO)*, 2021, pp. 1–5. DOI: 10.1109/MECO52532.2021.9460264
17. L'vov B.V., Galwey A.K. Catalytic oxidation of hydrogen on platinum. *J Therm Anal Calorim*, 2013, vol. 112, pp. 815–822. DOI: 10.1007/s10973-012-2567-0

Contacts: Talipov Vladislav Andreevich,
vt174@mail.ru

Article received by the editorial office on 17.11.2021