

Poglavlje 3

Katalitički Zapaljivi Gasni Senzori

Katalitički senzori sa perlom se primarno koriste za detekciju zapaljivih gasova. Oni se koriste duže od 50 godina. Inicijalno, ovi senzori su se koristili za monitoring gasova u rudnicima uglja, gde su zamenili kanarince koji su korišćeni jako dugo.

Sam senzor je prilično jednostavane konstrukcije i jednostavan je za izradu. U najjednostavnijem obliku, kakvi su bili prvi primerci, sastojali su se od jedne žice od platine. Katalitički senzori sa perlom su se proizvodili širom sveta od strane velikog broja proizvođača, ali osobine i pouzdanost ovih senzora su se razlikovale od proizvođača do proizvođača.



Slika 1. Katalitički senzor sa perlom

Princip Rada

Zapaljive gasne smeše neće se upaliti sve dok ne dostignu temperaturu paljenja. Međutim, u prisustvu određenih hemijskih medijuma, gas će početi da sagoreva ili da se pali pri nižim temperaturama. Ovaj fenomen je poznat pod imenom *katalitičko sagorevanje*. Većina metalnih oksida i njihova jedinjenja poseduju ove katalitičke osobine.

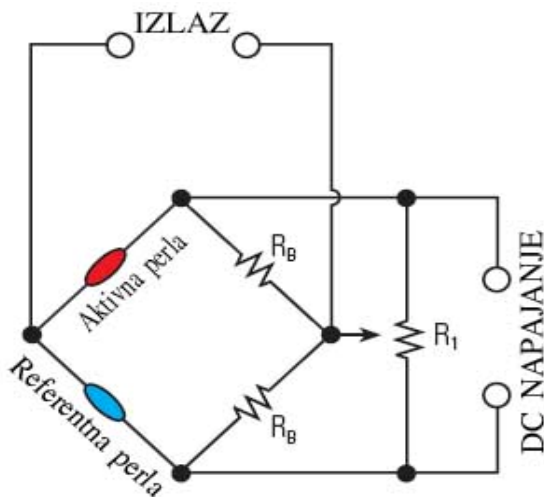
Na primer, vulkansko stenje, koje se sastoji od različitih metalnih oksida, se često postavlja u ložišta za gasno sagorevanje. Ovo se ne koristi samo u dekorativne svrhe, već ovo takođe pomaže proces sagorevanja i rezultuje čistijim i efikasnijim sagorevanjem u ložištu. Jedinjenja platine, paladijuma, i tora su takođe izuzetni katalizatori sagorevanja. Ovo objašnjava zašto se u izduvnim sistemima automobila ugrađuju jedinjenja platine koja se nazivaju katalitički konvertori. Ova vrsta gasnih senzora se pravi na bazi katalitičkog principa, i zbog toga se nazivaju *katalitički gasni senzori*.

Gasni molekuli oksidišu na katalitičkoj površini senzora na mnogo nižoj temperaturi od temperature paljenja. Sa druge strane svi električno provodni materijali menjaju svoju provodnost pri promeni temperature. Ovo se naziva *temperaturni koeficijent otpornosti (Ct)*. On se izražava kao procenat promene po stepenu promene u temperaturi.

Platina poseduje veliki Ct u poređenju sa ostalim metalima. Dodatno, njen Ct je linearan između 500°C i 1000°C, što je temperaturni opseg u kome senzori moraju raditi. Zbog linearnosti signala sa senzora, ovo znači da će očitavanja gasne koncentracije biti direktno proporcionalna sa električnim signalom. Ovim se popravljaju preciznost i pojednostavljuje elektroniku.

Takođe, platina poseduje odlične mehaničke osobine. Ona je fizički jaka i može se izvući u tanko vlakno koje se ugrađuje u male senzorske perlice.

Dalje, platina poseduje izuzetne hemiske osobine. Ona je otporna na koroziju i može raditi na povišenim temperaturama tokom dugih vremenskih perioda bez promene njenih fizičkih osobina. Ona je u stanju da daje konstantni pouzdani signal tokom dugog vremenskog perioda.



Slika 2. Katalitički senzor sa perlom u kolu sa Vitstonovim mostom - kolo za merenje nepoznatog otpora poređenjem sa poznatim otporima.

Električno kolo koje se koristi za merenje izlaza sa katalitičkog senzora se naziva *Vitstonov most*, u čast Engleskog fizičara i pronalazača Ser Charles Wheatstone (1802-75).

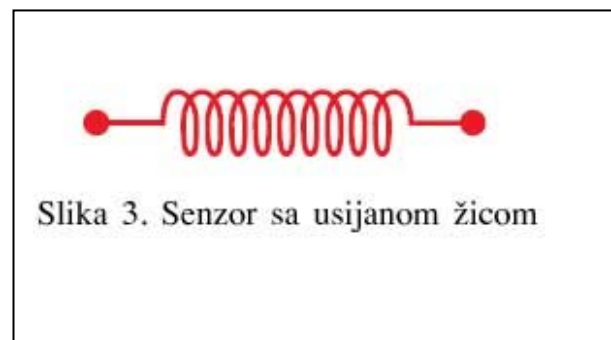
Vitstonovi mostovi se često koriste u mnogim električnim mernim kolima. Kao što je prikazano na slici 2, četiri grane kola su raspoređene u kvadrat. Izvor električne struje je povezan, i između drugog para kontakata na suprotnim uglovima je povezano izlazno merno kolo.

U radu, R_1 je trimer otpornik koji održava most u ravnoteži. Uravnoteženi most ne daje izlazni signal.

Vrednost otpora R_B i trimer potencijometar R_1 se biraju da poseduju relativno visok otpor kako bi se obezbedio pravilan rad celokupnog kola. Kada gas sagoreva na aktivnoj površini senzora, toplota sagorevanja izaziva porast temperature, koja dalje menja otpor senzora. Pošto je most sada neuravnotežen, napon razdešenja se meri kao signal. Bitno je da referentni senzor ili perla održi konstantni otpor tokom izlaganja zapaljivim gasovima; u suprotnom, mereni signal će biti netačan.

Evolucija senzora.

Prvobitni katalitički senzor je bila platinska žica namotana u vidu navojnice. Oblik navojnice, prikazan na slici 3, se koristio za postizanje kompaktne geometrije za efikasno zagrevanje i za dobijanje dovoljno jakog signala kako bi funkcionisao kao gasni senzor.



Slika 3. Senzor sa usijanom žicom

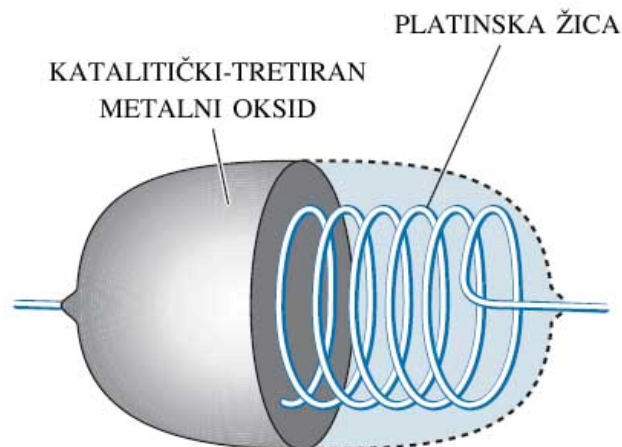
Na žalost, uprkos izuzetnim fizičkim i hemiskim osobinama platine, ona je loš katalizator za sagorevanje Ugljovodoničnih gasova.

Za pravilnu detekciju ugljovodoničnih gasova, senzor zahteva visoku površinsku temperaturu između 900°C i 1000°C da bi senzor mogao pravilno da reaguje sa gasovima da bi ostvario zadovoljavajuće visok i stabilan nivo. Pri ovoj temperaturi, međutim, platina počinje da isparava. Nivo isparavanja se povećava kako gasni molekuli počnu da reaguju sa senzorom i kako se temperatura povećava. Ovo izaziva redukciju preseka platinske žice, i, kao rezultat, otpor se povećava. Ovo utiče na radnu temperaturu senzora, koja se manifestuje kao odstupanje *nule* i *odziva*.

Referentna žica u idealnom slučaju je identična sa aktivnom žicom, sa istom geometrijom i radnom temperaturom, ali ne sme reagovati sa gasom. Ovo međutim nije praktično moguće. Kompromis je učinjen radom referentne žice pri temperaturi koja je značajno niža tako da se oksidacija ne vrši u prisustvu ugljovodonika. Dodatno, referentna žica je hemiski tretirana kako bi se smanjile katalitičke osobine platine. Ovo se takođe može postići prevlačenjem platinske žice sa nekatalitičkim metalom, kao što je zlato.

Drugi problem sa usijanom platinskom žicom je taj da ona postaje vrlo meka pri temperaturi od 1000°C . Zbog toga, teško je održati njen oblik navojnice. Takođe, koeficijent termalnog otpora postaje manje linearan kako se temperatura povećava. Ova situacija takođe rezultuje sa lošim kvalitetom *nule* i *odziva* senzora, kao i relativno kratkim životnim vekom.

Jedan način za popravljjanje stabilnosti senzora je prevlačenje platinske žice sa pogodnim metalnim oksidima. Zbog toga, zadnji korak je tretiranje kompletiranog senzora ili perle sa katalizatorom, kao što su platina, paladijum ili torijumova jedinjenja. Slika 4, prikazuje senzorsku perlu.



Slika 4. Katalitička senzorska perla

Konstrukcija katalitičke senzorske perle je analogna izgradnji zgrade upotrebom armiranog betona. Oplata čini senzor fizički vrlo čvrstim. Senzor postaje vrlo lak što ga čini otpornim na udare i vibracije. Najbitnije, katalitička oplata redukuje temperaturu potrebnu da se postigne stabilni signal za ugljovodonike između 400°C i 600°C .

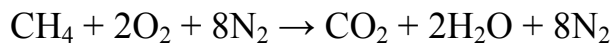
Upotreba žice malog prečnika ne samo da smanjuje veličinu senzora, već takođe pojačava signal, jer tanja žica poseduje veći opseg otpora i izlazni signal je

procentualna promena ukupnog otpora žice. Ovo takođe smanjuje potrošnju struje.

Referentni senzor se može konstruisati na isti način kao i aktivni senzor, sa izuzetkom da je katalitička hemikalija eliminisana. Perla se dalje može tretirati sa hemikalijama, kao što je natrijum, kako bi se sprečilo da referentna perla reaguje sa gasom. Skoro savršeno kompenzovan par senzora je sada izvodljiv. Senzor se naziva “katalitički” senzor zbog upotrebe katalizatora kao glavnog sastojka koji učestvuje u pravilnom radu senzora. Katalitički senzor je stabilan, pouzdan, tačan, i čvrst, i poseduje dug životni vek. Izlaz je linearan jer platinska žica poseduje dobar linearni koeficijent termičkog otpora.

Karakteristike

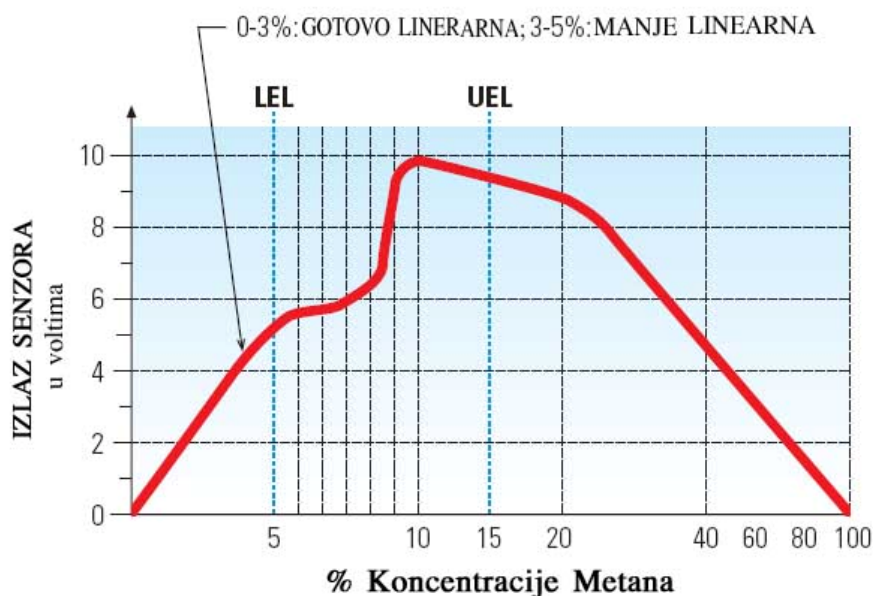
Senzorski izlaz je direktno proporcionalan sa nivoom oksidacije. Maksimum izlaznog signala se javlja pri stehiometričkoj³ mešavini gasa, ili se bazira na teoretskoj formuli reakcije sagorevanja. Metan, na primer:



Potrebno je 10 mola vazduha za jedan mol metana da bi se kompletirala reakcija, uz pretpostavku da postoji jedan deo kiseonika i četiri dela azota u vazduhu.

Zbog toga, potrebno je za teorisko sagorevanje, jedan deo metana zahteva 10 delova vazduha da bi se kompletiralo sagorevanje, ili teoretski 9.09% metana u mešavini sa vazduhom.

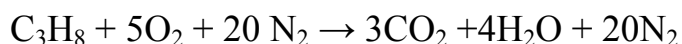
Za senzor za detekciju metana, izlazni signal će biti linearan od 0–5% metana (koji je 100%LEL). Kako se koncentracija približava stehiometričkoj vrednosti od 9%, signal se povećava vrlo brzo i dostiže vršnu vrednost na oko 10%. Signal počinje da opada lagano kada koncentracija gasa pređe približno 20%; nakon 20% on opada do nivoa koji pokazuje da nema signala kako koncentracija gasa dostiže 100%. Slika 5, ilustruje ovaj efekat.



Slika 5. Izlaz senzora u funkciji od koncentracije gasa

³ Odnosi se na supstance koje su u tačnoj proporciji, potrebnjoj za datu reakciju.

Uzmimo u obzir drugi primer, propan. Formula reakcije za propan je:



ili jedan deo propana na 25 delova vazduha za teoretsko sagorevanje propana.

Teoretska koncentracija za sagorevanje propana je 3.85%.

LEL za metan je 5% a za propan je 2.1%. Ova vrednost je blizu polovine teoretske vrednosti za sagorevanje. Dodat je bezbedonosni faktor 2 da bi se obezbedila sigurnost.

Radni faktori senzora

Postoje nekoliko faktora koji utiču na rad katalitičkog senzora.

1. Katalitičko Trovanje: Postoje hemikalije koje će deaktivirati senzor i dovesti do toga da senzor izgubi osetljivost i eventualno postane potpuno neosetljiv na gasove. Najčešće hemikalije koje mogu zatrovati katalitičke senzore su one koje sadrže silikon, kao što su obična ulja i maziva sa silikonskim jedinjenjima koja se dodaju mehanizmima. Sumporna jedinjenja, koja se često oslobađaju sa gasovima, hloridi, i teški metali takođe mogu dovesti do trovanja senzora.

Tačan uzrok ovakvih trovanja je vrlo teško identifikovati. Neke hemikalije, sa vrlo niskim koncentracijama, mogu totalno uništiti senzor. Postojali su slučajevi u kojima je silikon sadržan u običnim losionima dovodio do problema sa katalitičkim sensorima.

2. Inhibitori Senzora: Hemikalije kao što su halogena jedinjenja, koja se koriste u protivpožarnim aparatima i Freon koji se koristi u frižiderima, će inhibirati katalitičke senzore i izazvati da privremeno izgube mogućnost funkcionisanja.

Normalno, nakon 24 ili 48 časa izlaganja čistom vazduhu, senzor počinje da funkcioniše normalno. Ovo su samo par tipičnih hemikalija koje inhibiraju osobine senzora i nikako se ne trebaju smatrati jedinim mogućim inhibitorima.

3. Pucanje senzora: Senzor, kada se izloži prekomernim koncentracijama gasova, prevelikoj toploti, i različitim oksidacionim procesima koji se odigravaju na površini senzora, može eventualno da popusti. Ponekad će ovo promeniti podešavanje nule i osetljivosti senzora.

n-Heksan	45%
Metanol	100%
Etanol	70%
izo-Propil Alkohol	60%
Aceton	60%
Metil Etil Keton	50%
Toluen	45%
n-Butan	60%
n-Pentan	50%

4. Korekcionni Faktori: Katalitički senzori se najčešće kalibrišu za metan za 0-100% LEL u celom opsegu.

Proizvođači generalno daju set *korekcionih faktora* koji dozvoljavaju korisniku da meri druge ugljovodonike jednostavnim množenjem očitavanja sa odgovarajućim korekcionim faktorom kako bi izvršili očitavanje drugog gasa.

Razlog za upotrebu metana kao primarnog kalibracionog gasa je taj što metan poseduje jednostruku zasićenu vezu koja zahteva da senzor radi na najvišoj temperaturi u poređenju sa drugim ugljovodonicima. Na primer, tipični katalitički senzor za metan može zahtevati 2.5-voltni napon napajanja mosta kako bi se postigao dobar signal, dok će isti senzor zahtevati samo 2.3 volti za butan gas. Zbog toga, senzor koji je postavljen da očitava butan, neće tačno očitavati metan.

Dodatno, metan gas je veoma čest gas i vrlo se često susreće u puno primena. Dalje, takođe je jednostavan za rukovanje i poseduje sposobnost da se lako meša u različitim koncentracijama. Međutim, mora se obratiti pažnja da su korekcionni faktori set brojeva koji se trebaju koristiti sa velikim oprezom. Korekcionni faktori mogu da variraju od senzora do senzora, i mogu se čak menjati na istom senzoru kako senzor stari. Zbog toga, najbolji način da se dođe do preciznih očitavanja za specifični gas je da se isti kalibriše direktno sa gasom koji se meri.

5. Procenat LEL za mešavine ugljovodonika:

Da bi došlo do sagorevanja, sledeći uslovi moraju biti prisutni:

- a. Zapaljiva mešavina
- b. Kiseonik
- c. Izvor paljenja

Ovo se naziva trougao paljenja. Ali u stvarnosti, proces upale zapaljive smeše je znatno komplikovaniji. Spoljašnji uslovi, kao što su pritisak, temperatura, temperatura izvora paljenja, pa čak i vlažnost mogu imati uticaja na koncentraciju zapaljive smeše.

Ako su uključene dve ili više hemikalija, nije čak moguće ni izračunati i odrediti zapaljivi opseg koncentracije smeše. Zbog toga, najbolje je razmotriti scenario najgoreg slučaja i kalibrisati senzor u skladu sa tim. Dalje, senzor kalibrisan na procenat LEL za jedan gas se ne može bezuslovno koristiti za druge gasove. Mnogi instrumenti na današnjem tržištu poseduju skalu u jedinicama kao procenat LEL bez napomene da je jedinica kalibrisana za metan. Zbog toga, ako se jedinica koristi za neki drugi gas ili mešavinu gasova, podaci mogu biti totalno netačni.

Na primer, katalitički senzor kalibrisan za metan daje niže vrednosti očitavanja kada je izložen ugljovodonicima sa višim sadržajem ugljenika, dok će infracrveni instrumenti davati značajno višlja očitavanja ako su izloženi gasovima sa većim sadržajem ugljenika. Ovo je veoma česta greška koju pravi puno korisnika opreme za gasnu detekciju.

Zaključak

Katalitički senzor je relativno lak za proizvodnju. Međutim, kvalitet senzora varira prilično drastično od jednog proizvođača do drugog.

Globalno, tehnologija proizvodnje senzora za tržište je više umetnost nego predvidivi naučni događaj. Ovo je posebno istinito pri izboru, pripremi i primeni svih neophodnih hemikalija za proizvodnju finalnog senzora. Postoji previše promenljivih u procesu koji inhibira proizvodnju predvidivog konačnog produkta. Zbog toga, većina korisnika katalitičkih senzora bira svoje senzore na osnovu reputacije proizvođača.

Tipične Osobine za Katalitičke senzore

Tip senzora: Difuziona katalitička perla

Temp. opseg: -40°C do $+60^{\circ}\text{C}$

Vreme odziva: 10 do 15 sek. do 90% očitavanja

Tačnost: $\pm 5\%$

Ponovljivost: 2%

Odstupanje: 5-10% godišnje

Životni vek: Do 3 godine; u zavisnosti od primene

Senzori se mogu montirati udaljeni do 2-3 km, u zavisnosti od proizvođača i dimenzija kabla kojim se senzor povezuje.