

文章编号:1001-5078(2024)08-1237-04

· 激光应用技术 ·

## 基于激光吸收光谱的烷烃泄漏遥测技术

刘俊阳<sup>1</sup>, 王佳楠<sup>1</sup>, 李明<sup>1</sup>, 王晓霖<sup>1</sup>, 王雨新<sup>1</sup>, 姜萌<sup>2</sup>, 张子昊<sup>2</sup>

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁大连 116041;

2. 北京航天控制仪器研究所, 北京 100094)

**摘要:** 本文旨在满足石化厂区对多种烷烃泄漏气体的远程遥测需求, 并考虑到这些石化储罐多位于海边, 因此需要考虑水汽谱线对烷烃谱线的影响。为排除空气中水汽和二氧化碳的影响, 选择了丙烷中红外波段 3364 nm 的吸收峰。通过使用 ICL 激光器, 在此波段实现了对丙烷和正丁烷两种气体的同时测量。提出了一种开放光程的方法, 将反射膜放置在距离 100 m 外, 通过镜头将返回的光聚集到探测器上, 从而实现对 100 m 距离内烷烃气体的远程遥测分析。本文提供了两种气体在 100 m 处的吸收信号和谐波信号的数据, 并根据谐波信号和噪声的分析, 计算出待测气体的检测限低于 100 ppm·m。

**关键词:** 石化厂区; 泄漏气体; 远程遥测; 丙烷; 正丁烷

**中图分类号:** O433.5<sup>+</sup>1; TE991.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2024.08.009

## Remote measurement technology of alkanes leakage based on laser absorption spectroscopy

LIU Jun-yang<sup>1</sup>, WANG Jia-nan<sup>1</sup>, LI Ming<sup>1</sup>, WANG Xiao-lin<sup>1</sup>, WANG Yu-xin<sup>1</sup>, JIANG Meng<sup>2</sup>, ZHANG Zi-hao<sup>2</sup>

(1. Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co. Ltd., Dalian 116041, China;

2. Institute of Beijing Aerospace Control Device, Beijing 100094, China)

**Abstract:** This study aims to address the remote measurement requirements for multiple alkane gas leaks in petrochemical plant areas, taking into account the effect of water vapor spectra on alkenes spectra as most of these petrochemical storage tanks are located at the sea side. To eliminate the influence of water vapor and carbon dioxide in the air, the absorption peak of propane at an infrared wavelength of 3364 nm is selected. By using an ICL laser, simultaneous measurement of both propane and n-butane gases in this band is achieved. Furthermore, an open light range method is proposed where a reflective film is placed at a distance of 100 meters and the returned light is gathered through a lens onto a detector, thus enabling remote telemetry analysis of alkane gases at a distance of 100 meters. This paper presents data on the absorption signals and harmonic signals of the two gases at 100 meters. Based on the analysis of harmonic signals and noise, the detection limit for the gas to be tested is calculated to be less than 100 ppm·m.

**Keywords:** petrochemical plant areas; gas leak; remote measurement; propane; n-butane

### 1 引言

近年来由于大型储罐和燃气管道的建设, 石化、燃气、煤矿、电力等领域对高灵敏度、快速响应的气

体遥测传感器需求迫切, 车载、无人机电载、智能机器人搭载的气体遥感器成为工业应用的热点。目前, 激光吸收光谱波长主要覆盖从 1400 至 2050 nm 的

**基金项目:** 辽宁省“兴辽英才计划”项目(No. XLYC2007090)资助。

**作者简介:** 刘俊阳(1997-), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为储运智能装备研发。E-mail: liujunyang.fshy@sinopec.com

**通讯作者:** 李明(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为油气储运设施完整性及智能应用技术研究。

E-mail: liming.fshy@sinopec.com

**收稿日期:** 2023-11-06; **修订日期:** 2024-01-17

近红外波段范围,可检测气体主要包括甲烷、氮气、硫化氢、一氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、乙烯、乙炔等气体。针对烷烃气体遥测,受限于激光功率及波长限制,激光吸收光谱类气体遥测传感器还局限于甲烷传感器,乙烷在近红外波段吸收谱线较弱不容易实现高灵敏度测量,丙烷和丁烷等气体在近红外没有特征吸收峰,吸收谱为带状谱,因此对于烷烃类气体检测在实际中应用多依靠红外傅里叶或者电化学等技术。直到中红外激光器的出现,烷烃和烯烃类气体的高灵敏度检测才成为可能。

随着半导体激光器的发展,基于激光吸收光谱技术的甲烷遥测仪(如图 1 所示)开始进入燃气泄漏巡检、油气管线泄漏巡检领域,并且可以搭载在无人机、智能机器人、电动车、汽车等巡检平台,实现非接触式的激光遥测。近红外是通讯波段,这一波段的激光器 2017 年后基本国产化,成本降低。目前基于金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术,实现室温条件下激光器连续输出功率达到瓦级<sup>[1]</sup>。



图 1 激光甲烷遥测仪

Fig. 1 Laser methane telemeter

加拿大北方激光 BOREAL 公司的 Gas Finder OP3 型气体传感器(如图 2 所示),采用开放光程的可调谐激光吸收光谱技术 OP-TDLAS 技术,末端放置全反射镜,没有做到真正意义上的远距离遥测。应用场景基本为石油石化的储罐区、油田、隧道等。由于末端放置反射镜的位置需要固定,无法像甲烷一样散射光测量。

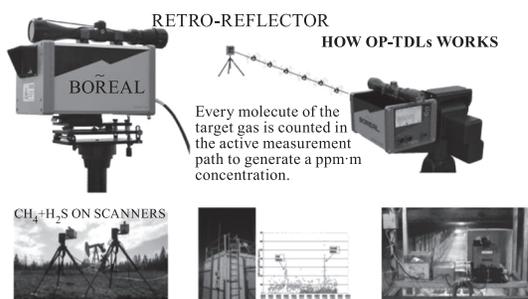


图 2 加拿大“北方激光”遥测传感器

Fig. 2 Canadian BOREAL telemetry gas sensor

随着激光甲烷遥测仪和云台摄像头的定点监测系统出现(如图 3 所示),该技术相对成熟,而且可以实现可视化。但在石化应用主要面临的问题是,原油储罐区以及柴油储罐等气体的光谱基本在近红外波段不具备特征吸收峰。



图 3 瑞士 Program AG 公司的甲烷遥测仪与摄像头和云台搭配的定点监测系统

Fig. 3 A fixed-point monitoring system with "methane telemeter, camera and controlling PAN" from Program AG, Switzerland

在中红外区域,随着高功率带间级联和量子级联激光器的出现可以实现较多化工气体的高灵敏度检测,激光器功率较高。但要实现遥测还需要避免空气中高浓度水汽和二氧化碳等气体组分干扰,选择待测气体谱线在大气的透射窗口。2012 年 Applied Physics. B 报道<sup>[2]</sup>丙烷在 3370.4 nm 附近存在特征吸收峰。吸收峰半高宽为 2.3 nm,吸收系数 0.003,采用带间级联 ICL 半导体激光器实现对丙烷气体高灵敏度检测,0.5 s 响应时间内获得最低检测浓度为 30 ppb。

从技术发展角度,中红外是气体光谱的“指纹区”,随着中红外光电子器件的发展,基于中红外的气体传感器灵敏度指标更高,可以避免近红外区域的混合气干扰,发展迅速。但由于不仅气体分子,各种物质(水泥、沥青、土壤等)对中红外吸收也更强,因此遥测散射回光强度对比近红外要弱。从文献[3]报道来看,基于 TDLAS 技术的近红外甲烷单组分检测遥测距离可以实现 100 m,但中红外遥测距离局限在 25 m 左右。中红外气体检测技术近年来发展迅速,但还存在中红外激光器功率低遥测距离近、物质对中红外吸收强、多组分气体识别智能算法技术不成熟等问题。实现远距离 100 m 的中红外遥测是技术发展的趋势,也是本课题的攻关难点。

## 2 谱线选择

遥测与气室内测量的 TDLAS 选谱依据是不同的,主要考虑大气透射窗口。根据 PNNL 数据库分析混合气作为背景的待测气体光谱,如图 4 所示,可以看出 3370 nm 在 1000 倍水汽和 400 二氧化碳作

为背景(大气)条件下,受干扰严重,尤其 3371 nm 有一条水汽谱线,是无法透过的。而 3464 nm 的丙烷吸收峰在 500 倍水汽和 400 倍二氧化碳条件下是可以清晰分辨的。

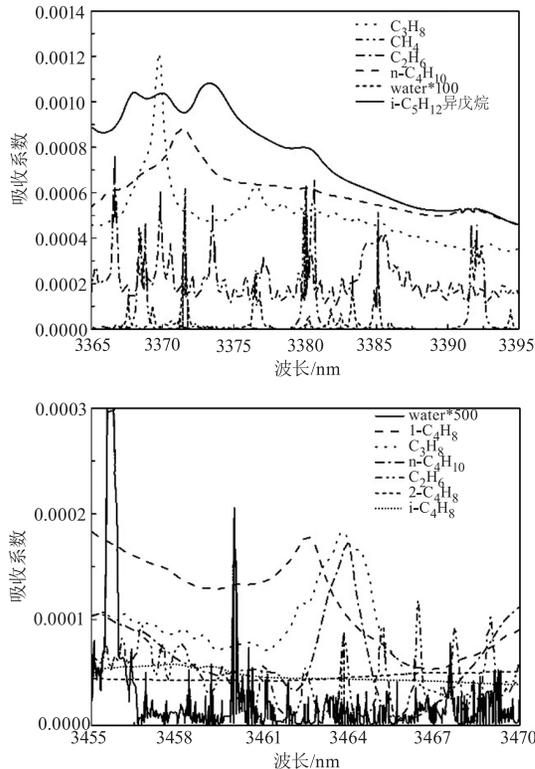


图4 丙烷、正丁烷、丁烯光谱数据图  
Fig. 4 Propane, n-butane, butene spectral data

根据丙烷的吸收光谱可以看出,这个波段丙烷吸收系数为  $1.2 \times 10^{-3}$ ,对比 1650 nm 的甲烷吸收系数  $1.4 \times 10^{-5}$  提升了 2 个数量级,考虑遥测避开空气中水汽和二氧化碳吸收峰,改峰不容易受到空气中水汽、二氧化碳等干扰,传统使用的 3370 nm 和 3377 nm 波段水汽谱线太强,对光强影响太大。2021 年的最新报道显示莫斯科国立鲍曼技术大学丙烷遥测也采用 3464 nm 和 3569 nm 实现激光雷达的丙烷吸收峰大气窗口透过<sup>[4]</sup>。

### 3 技术路线

多烷烃遥测系统的研制按照图 5 所示技术路线进行<sup>[5-7]</sup>,原理为可调谐激光吸收光谱 TDLAS 技术。分为光学单元,检测单元和整机研制。其中光学单元分为激光发射头和接收端的光学设计;检测单元分为气体检测技术,主控单元设计以及激光器调谐控制;算法技术分为遥测浓度反演算法,遥测浓度标定以及大气背景的扣除算法等;整机研制分为光学单元的结构件固定,紧凑型结构设计以及数据通讯与显示。

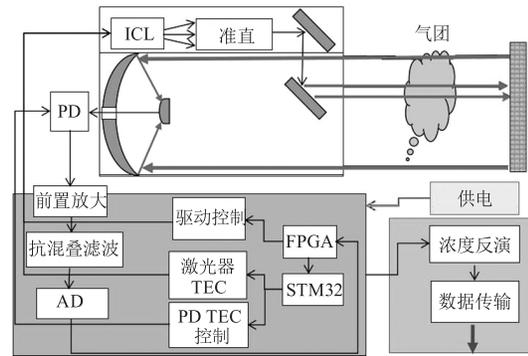


图5 总体技术方案

Fig. 5 General technology scheme

根据云台结构,完成了遥测传感器安装接口设计,如图 6 所示,明确了遥测传感器与云台的电气接口及数据传输协议。

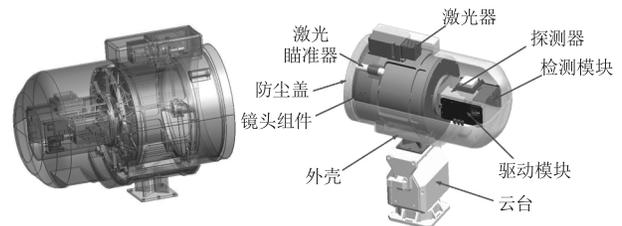


图6 遥测传感器实物与云台之间的装配图

Fig. 6 Assembly drawing between the telemetry sensor and controlling PAN

### 4 测试结果

选择户外较大太阳辐射场景以及室内无太阳辐射场景,采用相同浓度与厚度的气源,在相同测试距离下进行遥测,如图 7 所示。测试结果表明,设备的滤光片对太阳光吸收效果良好,户外和室内两种场景烷烃遥测效果大致相同。



图7 户外和室内两种场景烷烃遥测

Fig. 7 Telemetry of alkanes in both outdoor and indoor scenarios

从图 8 可以看出,丙烷 500 ppm·m 的丙烷峰谷差值为  $3.167 \times 10^6$ ,去掉空气背景中  $\sim 2$  ppm 甲烷干扰,噪声 252005,因此可计算得到丙烷检测限为 39.4 ppm·m。如果考虑空气背景中甲烷影响,噪声为  $5.5 \times 10^5$ ,信噪比为 85.2 ppm·m。

图 9 为正丁烷的检测信号以及噪声信号,400 ppm·m 正丁烷的峰谷差值为  $9.49 \times 10^5$ ,

200 ppm·m 峰谷差值为  $6.11 \times 10^5$ , 噪声标准差为 228627, 检测限分别为 74 ppm·m 和 92 ppm·m 均优于 100 ppm·m。

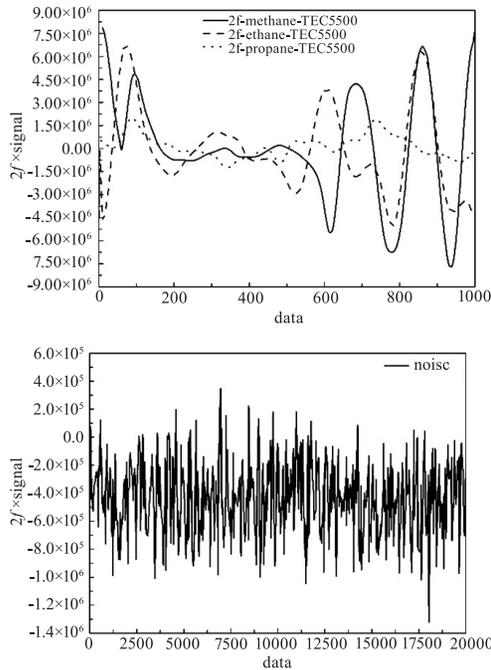


图8 丙烷检测数据

Fig. 8 Propane test data

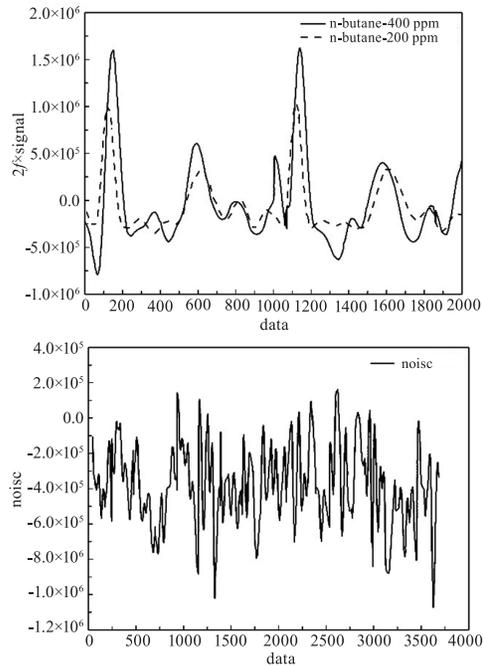


图9 正丁烷检测数据

Fig. 9 N-butane test data

## 5 结论

根据测试效果显示, 针对石化厂区储罐泄漏遥测, 丙烷和正丁烷均满足 100 m 遥测距离和 100 ppm·m 检测限的指标, 但在实测中, 丙烷受到空气背景中 2 ppm 甲烷干扰较大, 获得的值与遥测距离有关, 遥测距离越长收到干扰越大, 不容易提取特征识别, 正丁烷的吸收峰与甲烷不是完全重合, 受到干扰较低, 更容易提取特征进行组分识别, 可以满足石化储罐区对于多烷烃泄漏遥测的应用需求, 具体丙烷、正丁烷和异丁烯识别方法有待测试验证。后续将通过增加测距仪获取甲烷和乙烷浓度值以及距离信息进行抵扣, 消除背景影响。

## 参考文献:

- [1] Sun YQ, Fei T, Li K, et al. A high-power quantum cascade laser with a watt-level mid-wave infrared grown by MOCVD[J]. Acta Optica Sinica, 2022, (22): 113-118.
- [2] Kluczynski P, Lundqvist S, Belahsene S. Detection of propane using tunable diode laser spectroscopy at 3.37  $\mu\text{m}$  [J]. Appl. Phys. B. Papers, 2012, 108: 183-188.
- [3] Li JY, Yu ZW, Du ZH, et al. Standoff chemical detection using laser absorption spectroscopy: a review[J]. Remote Sensing, 2020, 12(2771), 1-44.
- [4] Yu V Fedotov, M L Belov, K S Titarenko, et al. Laser wavelengths selection for remote monitoring of propane leaks[J]. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1047: 012171.
- [5] Zhao K, Jiang M, Li P, et al. Research on near infrared on-line detection technology of SF6 decomposition gas [J]. Navigation And Control, 2017, 16(3): 85-90.
- [6] Jiang Meng, Wang Xuefeng, Wang Junlong, et al. Research on propane leak detection system and device based on mid infrared laser[C]//Optical Information and Network(Optical Fiber Sensors), 2017.
- [7] Jiang M, Feng WB, Gao H, et al. Carbon monoxide sensor for coal mine thermal disaster monitoring[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(2): 793-799.