



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014150215/28, 11.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.12.2014

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

129090, Москва, а/я 11, ООО "Патентная фирма
"Пропатент", Серпковой Н.А.

(72) Автор(ы):

Артёмов Василий Георгиевич (RU),
Курмашева Дарья Маратовна (RU),
Капралов Павел Олегович (RU),
Милюков Максим Германович (RU),
Тихонов Владимир Ильич (RU),
Волков Александр Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Технологии лазерных измерений" (RU)

(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ СНЯТИЯ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ

Формула полезной модели

1. Устройство для снятия изотерм сорбции, включающее камеру для образца исследуемого вещества, соединенную своим входом и выходом через первый вакуумный клапан с первыми входом и выходом измерительной кюветы диодно-лазерного спектрометра, второй выход которой через блок управления и сбора данных через его первый выход связан со входом блоком формирования управляющих сигналов, выход которого соединен со вторым входом блока управления и сбора данных, источник адсорбируемого газа, связанный через третий вакуумный клапан со вторым входом измерительной кюветы диодно-лазерного спектрометра, вакуумный насос, связанный через второй вакуумный клапан с измерительной кюветой диодно-лазерного спектрометра, а также вакуумметр, связанный с измерительной кюветой диодно-лазерного спектрометра, и блок термостабилизации, соединенный со вторым входом камеры для образца исследуемого вещества, причем управляющие входы первого, второго и третьего вакуумных клапанов соединены соответственно со вторым, третьим и четвертым выходами блока управления и сбора данных.

2. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что камера для образца исследуемого вещества и измерительная кювета диодно-лазерного спектрометра выполнены с возможностью изменения объема.

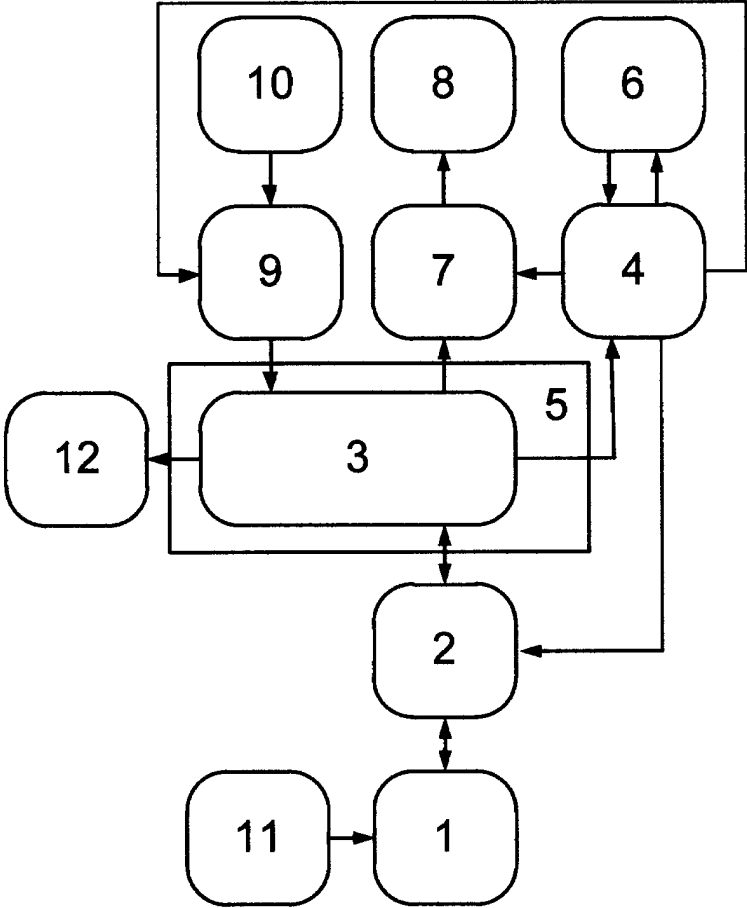
Полезная модель относится к области анализа материалов путем измерения давления или объема газа, в частности, к области анализа адсорбционных свойств и/или пористости материалов, используемых в строительстве, фармацевтике, в легкой, пищевой промышленности, а также в других областях народного хозяйства.

Техническим результатом, достижение которого обеспечивает заявляемая полезная модель, является повышение точности и быстродействия устройства для снятия изотерм сорбции, в том числе, повышение точности и скорости определения сорбционных свойств и выявления пористости, удельной поверхности, энергии сорбции и распределения пор

по размерам объектов различной природы (адсорбентов, катализаторов и т.п.), а также обеспечение возможности селективности по отношению к сорбируемому газу.

Заявленный технический результат достигается тем, что устройство для снятия изотерм сорбции включает камеру для образца исследуемого вещества, соединенную своим входом и выходом через первый вакуумный клапан с первым входом и выходом измерительной кюветы диодно-лазерного спектрометра, второй выход которой через блок управления и сбора данных через его первый выход связан со входом блоком формирования управляющих сигналов, выход которого соединен со вторым входом блока управления и сбора данных, источник адсорбируемого газа, связанный через третий вакуумный клапан со вторым входом измерительной кюветы диодно-лазерного спектрометра, вакуумный насос, связанный через второй вакуумный клапан с измерительной кюветой диодно-лазерного спектрометра, а также вакуумметр, связанный с измерительной кюветой диодно-лазерного спектрометра, и блок термостабилизации, соединенный со вторым входом камеры для образца исследуемого вещества, причем управляющие входы первого, второго и третьего вакуумных клапанов соединены соответственно со вторым, третьим и четвертым выходами блока управления и сбора данных.

Для дополнительного повышения быстродействия заявленного устройства камера для образца исследуемого вещества и измерительная кювета диодно-лазерного спектрометра в нем могут быть выполнены с возможностью изменения объема.



Полезная модель относится к области анализа материалов путем измерения давления или объема газа или паров, в частности, к области анализа адсорбционных свойств и/или пористости материалов, используемых в строительстве, фармацевтике, в легкой, пищевой промышленности, а также в других областях народного хозяйства.

5 Изотерма сорбции - важная характеристика материала, позволяющая оценить свойства и структуру его поверхности, что широко используется в промышленности. Производство адсорбирующих материалов, катализаторов, адсорбентов и других материалов требует обязательного измерения изотерм адсорбции для оценки рабочих характеристик. При производстве дисперсных материалов, например, порошковых
10 покрытий, изотерма адсорбции хорошо характеризует и свойства самого покрытия, и исходного материала.

Наиболее близким к заявляемому устройству является устройство объемного - волюметрического - анализа, принцип действия которого основан на измерении объема или давления газа в процессе сорбции на исследуемом образце, что является стандартным
15 при определении пористости и удельной поверхности веществ по сорбции газа, главным образом, азота [1]. Недостатком такого устройства является большое время ожидания установления сорбционного равновесия, которое может достигать нескольких дней, а также относительно небольшие точность и динамический диапазон измерений. В совокупности это приводит к существенным временным затратам и делает устройство
20 [1] непригодным для современных технологических процессов.

Существует известная модификация устройства с использованием дополнительных механизмов подогрева и охлаждения, ускоряющих процесс установления сорбционного равновесия [2]. В качестве сорбата используется водяной пар, а охлаждение/нагрев адсорбента осуществляется от внешнего источника. Устройство включает
25 адсорбционную/десорбционную часть, содержащую адсорбент, и соединенные с ней испарительную и конденсационную части. Недостатком устройства является зависимость измеряемого параметра - давления от температуры. Если температура неизвестна или меняется, например, при контакте газа со средой, то невозможно рассчитать искомую концентрацию газа по известному давлению.

30 Известно устройство определения изотерм адсорбции газов при низких давлениях [3], также основанное на методе объемного анализа. В устройстве используются датчики давления и вакуумная система позволяющие работать в широком диапазоне 1-1000 Торр и 0-1 Торр. Устройство включает систему вакуумной откачки с турбомолекулярным насосом и систему грубой откачки, и оборудовано вакуумными
35 кранами, разделяющими основные блоки: вакуумный, измерительный (содержащий объем с образцом), дозирующий. Устройство обладает всеми перечисленными выше недостатками, а также не обладает селективностью по отношению к сорбируемому газу. Используемые манометры показывают интегральное давление безотносительно к составу газовой смеси.

40 Техническим результатом, достижение которого обеспечивает заявляемая полезная модель, является повышение точности и быстродействия устройства для снятия изотерм сорбции, в том числе, повышение точности и скорости определения сорбционных свойств и выявления пористости, удельной поверхности, энергии сорбции и распределения пор по размерам объектов различной природы (адсорбентов, катализаторов и т.п.), а также
45 обеспечение возможности селективности по отношению к сорбируемому газу.

Для обеспечения ускорения и точности снятия изотерм сорбции, устройство выполнено с возможностью размещения порции газа перед началом измерений в герметичной камере с откачиванием до давления ниже 0,01 Торр, с возможностью на

этой стадии дополнительного подогрева порции газа термостатом для улучшения откачки, с дальнейшим напуском порции газа в измерительную кювету, с последующим приведением в контакт с откачанной камерой с образцом исследуемого вещества, с последующим измерением спектрометром и вакуумметром изменений концентрации и давления, соответственно, в измерительной кювете при сорбции и диффузии газа в образец исследуемого вещества, с изолированием, после установления равновесия, герметичной камеры и измерительной кюветы вакуумным клапаном, и с обеспечением повторения вышеупомянутой процедуры до тех пор, пока образец исследуемого вещества не перестанет поглощать молекулы газа, с пошаговым вычислением числа молекул газа, ушедших в адсорбент, и соответствующим количеством молекул, оставшихся в порции газа, по формуле:

$$K^n = \frac{P_m^n}{\sum_{i=1}^n (p_d^i - p_m^i)}, \quad (1)$$

где

$$p_d^n = \frac{N_0^n \cdot kT + P_m^{n-1} V_2}{V_1 + V_2} \quad (2),$$

при этом объемы V_1 герметичной камеры и V_2 измерительной кюветы выполнены с возможностью изменения, вакуумная система выполнена с диапазоном давлений 10^{-4} - 1000 Торр (мм.рт.ст.), с осуществлением термостабилизации в диапазоне $0 - 100 \pm 0.1^\circ\text{C}$, при скорости измерений до 100 точек в секунду, число молекул N_0 , перепускаемых из объема V_1 из измеряемой концентрации в объеме $V_1 + V_2$, с определением количества молекул, ушедших в адсорбент в каждый момент времени, с определением константы распределения K путем сопоставления количества молекул, оставшихся в газе - n и количества молекул ушедших в адсорбент - N в конце каждого интервала сорбции при заданной температуре T , для n -го периода сорбции, p_m - промежуточное давление, достигнутое на момент окончания предыдущего периода.

Заявленное устройство для снятия изотерм сорбции характеризуется тем, что в нем наряду с вакуумметром, регистрирующим интегральное давление газа, используется селективный по избранному газу оптический спектрометр для регистрации концентрации молекул, а вакуумная система обеспечивает порционное поступление газа вначале в измерительную кювету, а затем в камеру с образцом, которая перед поступлением первой порции газа откачивается, при этом объемы измерительной кюветы и камеры в вакуумной системе могут быть переменными.

Предлагаемое устройство позволяет одновременно измерять давление и концентрацию, например, водяного пара с высокой точностью в диапазоне четырех порядков по давлению. Для наблюдения доступны процессы, протекающие в масштабах от долей секунды до суток. Заявленное устройство для снятия изотерм сорбции также отличается от известных из уровня техники устройств тем, что его конструкция позволяет дополнительно создавать на поверхности пробы сорбента повышенную температуру, возникающую в начальный момент времени вследствие естественной адсорбции молекул воды. Эффект нагрева поверхности обеспечивает резкое падение давления в области малых времен (в пределах долей секунды) за счет ускорения молекулярной диффузии вглубь пористого материала. Наличие широких возможностей калибровки и подбора параметров дозирующего и дозируемого объемов (соответственно измерительной

кюветы 3 и камеры с образцом 1) и сорбента позволяют добиться максимальной для данного вещества скорости установления адсорбционного равновесия. Заявленное устройство позволяет подобрать максимально возможную в данных условиях скорость установления равновесия путем использования естественного температурного и концентрационного градиентов, возникающих на границе газ - образец исследуемого вещества. При оптимальном соотношении градиентов, время снятия изотерм сорбции значительно уменьшается в сравнении со стандартными методиками интервальной сорбции.

Сущность заявленной полезной модели поясняется графическими материалами. На фиг. 1 приведена функциональная схема заявленной полезной модели, где приняты следующие обозначения:

1. камера для образца исследуемого вещества
2. первый вакуумный клапан
3. измерительная кювета
4. блок управления и сбора данных
5. диодно-лазерный спектрометр
6. блок формирования управляющих сигналов
7. второй вакуумный клапан
8. вакуумный насос
9. третий вакуумный клапан
10. источник адсорбируемого газа
11. блок термостабилизации
12. вакуумметр.

На фиг. 2 приведен график, отражающий кривую изменения концентрации газа или пара в измерительной кювете 3 при адсорбции водяного пара на поверхности сорбента, в качестве которого использован диоксид кремния SiO_2

На фиг. 3 приведен график, отражающий временную зависимость давления водяного пара в измерительной кювете 3 в процессе осуществления измерения изотермы адсорбции H_2O .

На фиг. 4 приведены изотермы сорбции водяного пара на поверхности SiO_2 , полученные путем интервальной сорбции при помощи устройства-аналога (кривая 1) и с использованием заявленной полезной модели (кривая 2).

Устройство для снятия изотерм сорбции, заявляемое в качестве полезной модели, работает следующим образом. Перед началом измерений образец исследуемого сорбента помещается в камеру 1, которая выполняется герметичной. При этом первый 2 и второй 7 вакуумные клапаны открыты, газ из камеры 1 откачивается вакуумным насосом 8 до давления ниже 0.01 Торр. На этой стадии возможен дополнительный подогрев образца сорбента при помощи блока термостабилизации 11 для достижения требуемого уровня давления, либо для ускорения процесса достижения такого уровня. Блок термостабилизации может быть выполнен в виде термостата.

Далее клапаны 2 и 7 закрываются, отсекая вакуумный насос 8 от измерительной кюветы 3 диодно-лазерного спектрометра (ДЛС) 5, а клапан 9 открывается, и порция молекул газа или пара напускается из источника 10 в измерительную кювету 3. Порция молекул чего именно поступает из источника 10 в измерительную кювету 3: молекул газа, например, чистого пара H_2O , - решает пользователь в зависимости от решаемой задачи. Если требуется получить изотерму сорбции для условий, максимально приближенных к реальной атмосфере, то из источника 10 в измерительную кювету 3

подаются порции смеси газов и паров воды, метана и т.д., образующих состав, максимально приближенный к составу атмосферы соответствующего небесного тела, земной атмосферы для тех или иных условий (широта, температура, влажность и др.).

Если же стоит задача получить изотерму сорбции образца в водяном паре, то из источника 10 в измерительную кювету 3 напускаются порции молекул пара H_2O . Далее для упрощения в описании говорится о газе, о порции молекул газа.

После подачи порции молекул газа из источника 10 клапан 9 закрывается и открывается первый вакуумный клапан 2, приводя кювету 3 в контакт с камерой 1, в которой газ откачан и размещен образец сорбента. ДЛС 5 и вакуумметр 12 измеряются соответственно концентрация и давление в измерительной кювете 3 при сорбции и диффузии газа в образец. ДЛС 5 при этом обеспечивает селективные измерения концентрации какого-то одного газа из смеси, по отношению к которому изучается сорбция, а вакуумметр 12 - измерение интегрального давления всех газов в измерительной кювете. После того, как давление в камере 3 перестает меняться, камера 1 изолируется от камеры 3 посредством вакуумного клапана 2.

Далее снова открывается клапан 9, и очередная порция молекул газа напускается из источника 10 в измерительную кювету 3. После чего клапан 9 закрывается и открывается клапан 2, приводя кювету 3 в контакт с камерой 1 с образцом. Диодно-лазерным спектрометром 5 и вакуумметр 12 измеряются соответственно концентрация и давление в измерительной кювете 3 при сорбции и диффузии газа в образец. ДЛС 5 при этом обеспечивает селективные измерения концентрации, а вакуумметр 12 - интегральное давление всех газов в измерительной кювете 3. После того, как давление в камере 3 перестает меняться, камера 1 изолируется вакуумным клапаном 2 от камеры 3.

И эта процедура «напуск - сорбция» повторяется до тех пор, пока изменение давления в камере 3 до сорбции и после сорбции не составит менее 3%, т.е. образец не перестанет поглощать молекулы газа.

Блок 4 управления и сбора данных предназначен для передачи сигналов управления из блока формирования управляющих сигналов 6 на ДЛС 5 (на фиг. 1 связь не показана) и на управляющие входы вакуумных клапанов 2, 7, 9, а также для сбора и обработки результатов измерений и их хранения. В конце каждого шага сорбции в блоке 4 вычисляется константа равновесия между числом молекул газа, ушедших в адсорбент, и соответствующим количеством молекул оставшихся в газе в кювете 3 по формулам (1) и (2).

Расчет равновесия осуществляется следующим образом: исходя из известного числа молекул N_0 , перепускаемых из объема V_1 кюветы 3, в объеме V_1+V_2 ; где V_2 - объем камеры 1, рассчитывается количество молекул N , ушедших в адсорбент в каждый момент времени по формуле $N=N_0-n$, где n - количество молекул оставшихся в кювете 3.

Константа распределения K содержания молекул между газом и в адсорбенте получается путем сопоставления n - количества оставшихся в кювете 3 молекул и количества молекул ушедших в адсорбент N в конце каждого интервала сорбции при заданной температуре T . Для n -го периода сорбции:

$$K^n = \frac{P_m^n}{\sum_{i=1}^n (P_d^i - P_m^i)}, \quad (1)$$

где

$$p_d^n = \frac{N_0^n \cdot kT + p_m^{n-1} V_2}{V_1 + V_2} (2),$$

p_m - промежуточное давление, достигнутое на момент окончания предыдущего шага сорбции.

Блок 4 может быть реализован на вычислительном устройстве (компьютере) и аналого-цифровом и цифро-аналоговом преобразователях. Блок 4 получает данные об N_0 и n и рассчитывает по ним N , запоминает их значения с привязкой ко времени и считает K по формулам 1 и 2. Затем по этим данным вычислительным устройством строятся графики сорбции в виде зависимости $K(p_d^n)$ на каждом шаге сорбции (см. фиг. 4).

Блок 6 может быть реализован на аналоговом и цифровом генераторах, что позволяет ему формировать и передавать сигналы управления на ДЛС и на клапаны вакуумной системы на основании задаваемых пользователем настроек и данных с блока 4. Эти сигналы дают команду клапанам 2, 7 и 9 открыться или закрыться, включить-выключить ДЛС 5, включить-выключить вакуумный насос 8, и напустить газ в кювету 3 на основании заранее заданных интервалов времени или же по достижении пороговых величин p_m , также заданных заранее пользователем и рассчитываемых по формуле (2) в вычислительном устройстве блока 4.

Состояние клапанов 2, 7 и 9 в различные периоды времени отражает таблица 1. Стадия 0) Осуществляется только в самом начале измерений. Стадии 1) и 2) последовательно повторяются в циклическом режиме вплоть до окончания измерений. Переход от одной стадии к другой происходит путем подачи из блока управления и сбора данных 4 на управляющие входы вакуумных клапанов 2, 7, 9 команд, формируемых блоком 6.

Временная последовательность состояний трех вакуумных клапанов 2, 7, 9 на различных стадиях одного периода сорбции иллюстрируется Таблицей 1, где приняты следующие обозначения: 1 - клапан открыт, 0 - клапан закрыт.

Таблица 1.

Номер и название стадии	Номера и состояния клапанов		
	2	7	9
0) Предварительная стадия откачки	1	1	0
1) Напуск паров газа	0	0	1
2) Ожидание установления сорбционного равновесия	1	0	0

Дополнительно заявленная полезная модель отличается от известных аналогов тем, что объемы камеры 1 (V_1) и кюветы 3 (V_2) выполнены с возможностью их изменения. Тем самым повышается быстродействие устройства за счет обеспечения максимальной скорости достижения равновесия для сорбента из определенного материала и обеспечивается поступление в камеру с образцом газа в количестве, достаточном для проведения одного шага сорбции с заданным интервалом, обеспечивающим требуемую точность определения изотермы сорбции.

Решение задачи изменения объемов камеры 1 (V_1) и кюветы 3 (V_2) может достигаться

выполнением камеры 1 и кюветы 3 сменными. Задача изменения их объемов может быть решена за счет выполнения кюветы 3 и камеры 1 с внутренними перегородками, которые могут убираться при необходимости увеличения объемов V_1 и/или V_2 . Задача изменения объемов камеры 1 (V_1) и кюветы 3 (V_2) может решаться путем помещения

в камеру 1 и/или в кювету 3 вкладышей требуемого объема, выполненных из материала с гладкой поверхностью, обладающих минимальной сорбирующей способностью.

В процессе сорбции молекул воды образцом исследуемого вещества идет непрерывное изменение концентрации молекул воды в измерительной кювете 3, регистрируемое ДЛС 5. Как показали экспериментальные исследования, на временах, больших нескольких минут, кривая изменения давления имеет вид с достаточной степенью приближения описываемый экспоненциальной функцией, что позволило использовать математический аппарат экстраполяции для вычисления константы распределения K молекул адсорбируемого газа.

Внутри одного шага сорбции равновесная точка не достигается, а предсказывается путем аппроксимации. Процедура повторяется для каждого следующего шага сорбции вплоть до достижения давления насыщения.

В качестве примера, осуществления заявляемой полезной модели, ниже описана работа Устройства для снятия изотерм сорбции, в котором источник 10 служит источником молекул пара H_2O , а в качестве сорбента в камеру 1 помещен образец, изготовленный из диоксида кремния (SiO_2).

На Фиг. 2. приведена кривая изменения концентрации газа или пара в измерительной кювете 3 при адсорбции водяного пара на поверхности SiO_2 : где p_0 - начальное давление в измерительной кювете, p_d - расчетное давление при расширении в объем без учета адсорбции - начальное давление, p_∞ - конечное давление, определяемое как асимптота функции и отвечающее адсорбционному равновесию. Характерным является линейный в приведенном масштабе участок, аппроксимируемый экспоненциальной функцией. Переход на стационарное течение процесса осуществляется за первые 1-2 минуты, затем кривая изменяется монотонно и ее конечная точка может быть предсказана заранее.

В заявленной полезной модели равновесная точка внутри шага адсорбции предсказывается путем экстраполяции конечного участка экспоненциальной функцией. Процедура повторяется для каждого шага вплоть до достижения давления насыщенного пара.

На Фиг. 3. приведена временная зависимость давления водяного пара в измерительной кювете 3 в процессе проведения измерений изотермы адсорбции H_2O , на диоксиде кремния, на которой видно, что разница между давлением p_d и p_∞ с каждым последующим шагом адсорбции сокращается.

На Фиг. 4. приведены изотермы сорбции водяного пара на поверхности SiO_2 полученные путем интервальной сорбции известным способом (кривая 1) и с использованием предлагаемой полезной моделью (кривая 2). Разница в кривых во времени выхода на равновесие отражает преимущества заявленной полезной модели.

Заявленная полезная модель обладает такими преимуществами, как повышенная точность измерений концентрации и давления сорбата за счет оптического способа детектирования молекул, сокращение времени измерения кинетики адсорбционных процессов и изотерм сорбции за счет одновременного использования теплового и концентрационного градиентов на границе газ-конденсированная фаза.

Предлагаемое устройство для снятия изотерм сорбции позволяет осуществлять

достаточно быстрое и точное снятие изотерм сорбции для обеспечения последующего качественного определения сорбционных свойств и выявления характеристик пористых объектов различной природы. Устройство может быть реализовано на средствах, известных из уровня техники. Список таких источников приведен в описании.

5 ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ:

1. Патент РФ 2149381 G01N 15/08, G01N 30/00, дата публикации: 20.05.2000
2. Патент US 2004/0089001, дата публикации: 13.05.2004
3. Патент US 5637810 от 10.07.1997
4. "Спектрометр с модуляцией длины волны на базе диодного лазера с инжекционным захватом" Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т.12, №4, 2010.
5. «Диодно-лазерный спектрометр для измерения орто/пара - состава водяного пара" Приборы и техника эксперимента. - 2008 - №6 - с. 123-126
6. Chernyshov A.K., Chernyshova E.A. Diode-laser derivative spectroscopy without lock-in detection Physics of Wave Phenomena. - New York: Allerton Press, Inc., 2011. - 2: - стр. 89-92.
7. Аналого-цифровые преобразователи и Цифро-аналоговые преобразователи в журнале Компоненты и технологии №1 за 1999 г, №5 за 2005, №5 за 2012 г., ISSN 2079-6811, Издательство "Файнстрит", СПб.

20

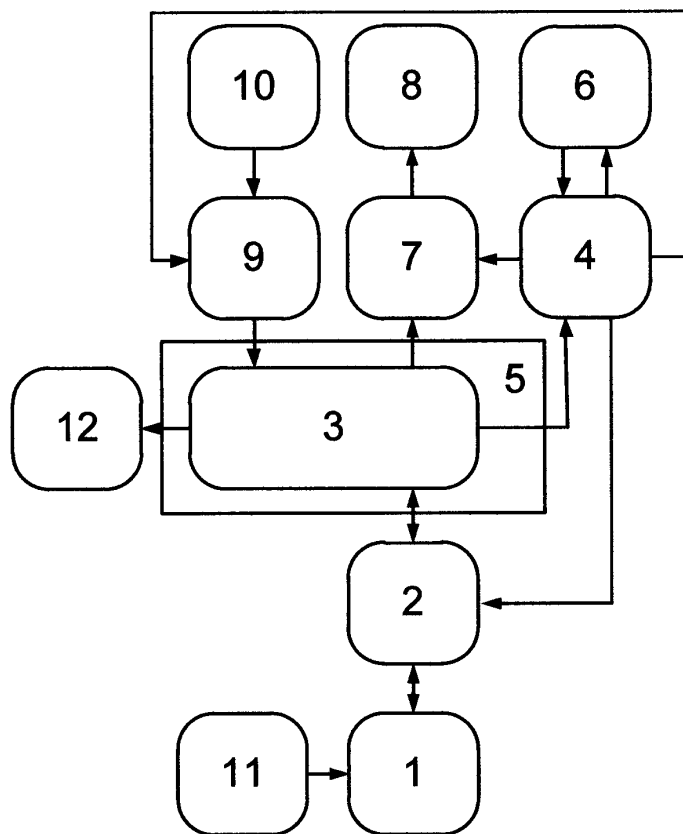
25

30

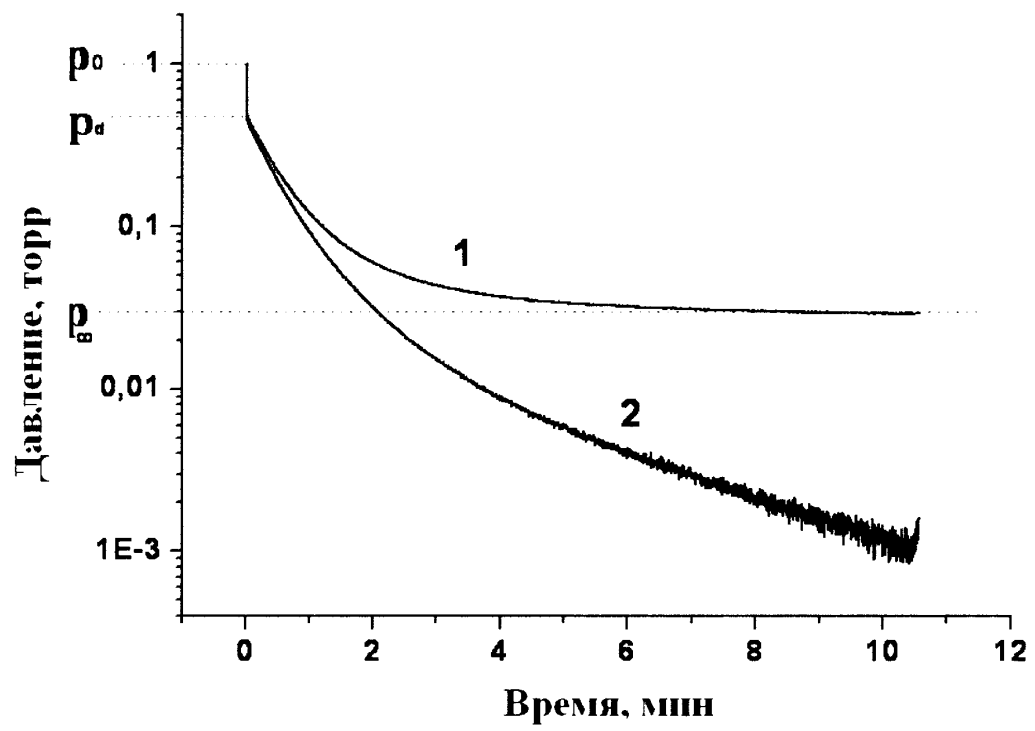
35

40

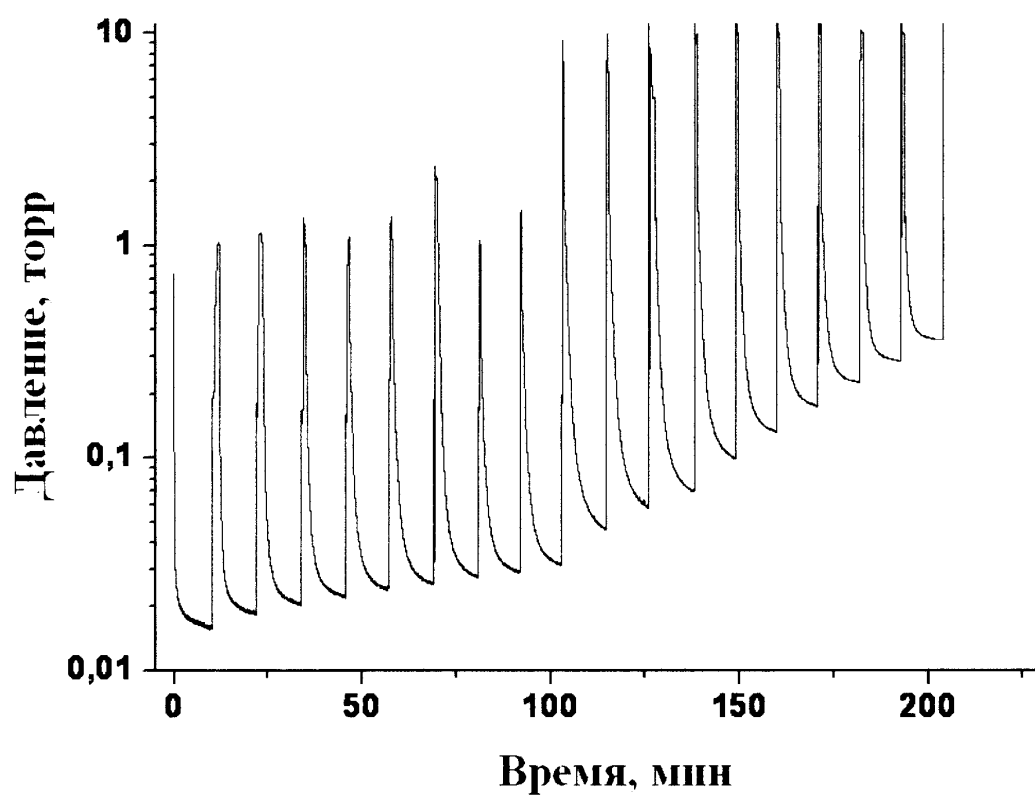
45



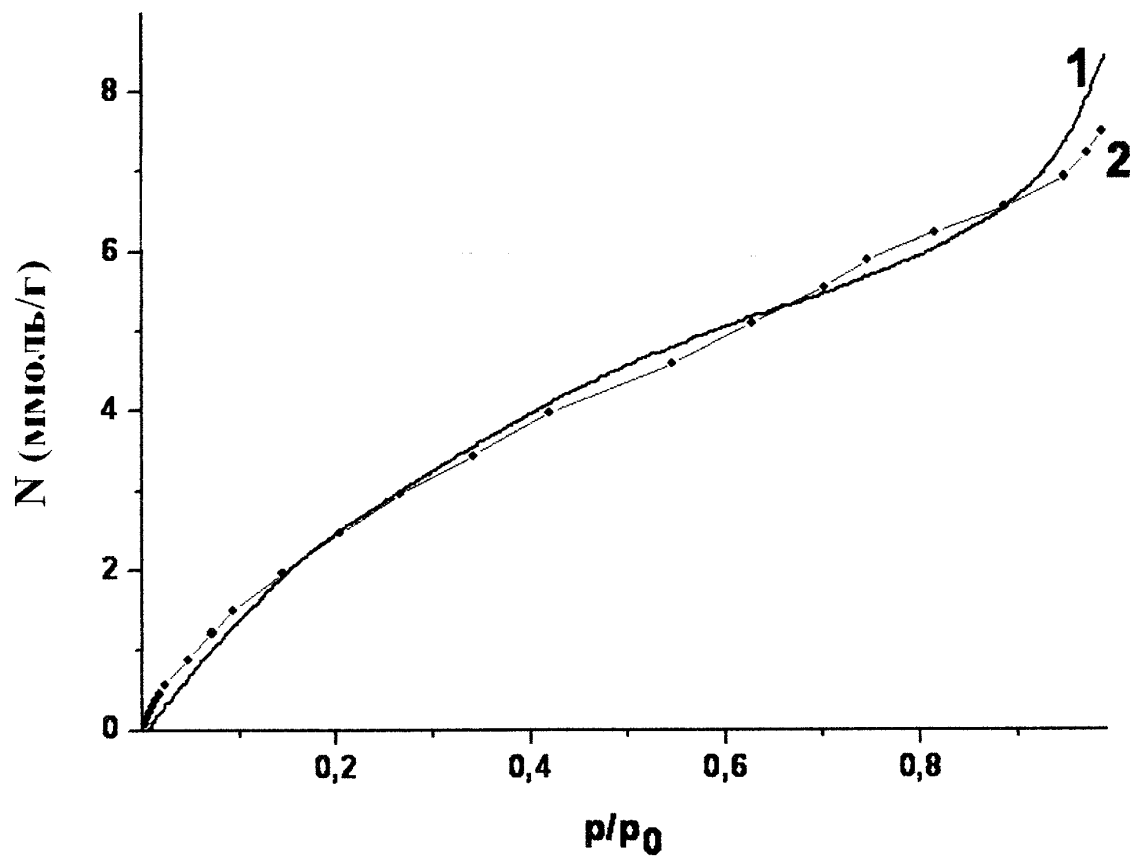
Фиг.1.



Фиг.2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.