

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-380**
 (22) Přihlášeno: **17.06.2019**
 (40) Zveřejněno: **30.12.2020**
(Věstník č. 53/2020)
 (47) Uděleno: **19.11.2020**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **30.12.2020**
(Věstník č. 53/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
KR 2010137148 A; US 4203317; US 2729969.

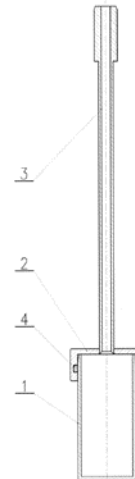
(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,
Suchbát, CZ

(72) Původce:
Ing. Pavel Topka, Ph.D., Nové Město nad Metují,
CZ
Ing. Květuše Jirátková, CSc., Praha 4, Chodov, CZ
Ing. Karel Soukup, Ph.D., Třeboň, Třeboň I, CZ
Jiří Goliáš, Postřizín, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Zařízení pro měření specifického povrchu
rozměrných vzorků, způsob měření a jeho
použití**

(57) Anotace:
Zařízení pro měření specifického povrchu pevných vzorků obsahuje:
- tělo (1) zařízení, které sestává z duté válcové nádoby, jejíž jedna podstava je tvořena dnem a druhá podstava obsahuje otvor pro vložení vzorku určeného pro měření;
- uzavírací hlavu (2) pro uzavření otvoru těla (1) zařízení, přičemž uzavírací hlava (2) je alespoň v části svého povrchu, který je určený pro kontakt s tělem (1) zařízení, opatřena těsněním (4);
- trubici (3) pro připojení těla (1) skrz uzavírací hlavu (2) zařízení k měřicímu přístroji, přičemž tělo (1) zařízení a uzavírací hlava (2) jsou navzájem spojeny rozebiratelně a těsnění (4) má tvar ocelového O-kroužku umístěného po obvodu vnitřního povrchu pláště válce uzavírací hlavy (2) a je pokryté vrstvou teflonu.
Řešení se dále týká způsobu měření specifického povrchu pevných vzorků a použití zařízení pro měření specifického povrchu pevných vzorků.



Zařízení pro měření specifického povrchu rozměrných vzorků, způsob měření a jeho použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká zařízení pro měření specifického povrchu rozměrných vzorků, zejména pomocí objemové metody adsorpce plynů při kryogenních teplotách. Vynález se dále týká způsobu měření specifického povrchu pevných vzorků a použití předkládaného vynálezu.

10

Dosavadní stav techniky

Katalytické procesy důležité v řadě odvětví chemického průmyslu závisí z velké části na velikosti specifického povrchu aktivních složek. V řadě případů se tyto katalyzátory skládají z nízkopovrchových nosičů, na kterých je nanášena tenká vrstva aktivních složek. Stanovení specifického povrchu takových vzorků je problematické, protože vzhledem k nízkému obsahu složek je jejich povrch na jednotku hmotnosti nízký a mají často velké rozměry, pro které je nelze vložit do měřicích cel používaných pro stanovení specifického povrchu.

20

Ke stanovení velikosti povrchu a texturních charakteristik pevných vzorků se využívá fyzikální adsorpce molekul plynu na pevném povrchu. Nejčastěji používanou metodou je adsorpce dusíku při teplotě normálního bodu varu dusíku (77,4 K, např. US 3850040 A). Práškový vzorek obsažený v evakuované měřicí cele se ochladí na teplotu kapalného dusíku a poté se adsorbuje plynný dusík při přesně stanoveném tlaku, jehož hodnota se postupně zvyšuje. S každým nárůstem tlaku se zvyšuje počet molekul plynu adsorbovaných na povrchu. Jak adsorpce probíhá, zvyšuje se tloušťka adsorbovaného filmu. Všechny mikropóry v povrchu se postupně zaplní, poté probíhá vícevrstvá adsorpce v mezopórech. Proces pokračuje až do bodu dosažení tlaku nasycených par. Poté začíná proces desorpce, při kterém se systematicky snižuje tlak, což vede k desorpci adsorbovaných molekul. Stejně jako v případě adsorpčního procesu je kvantifikováno množství plynu na pevném povrchu. Tyto dvě sady údajů popisují adsorpční a desorpční izotermy. Analýza izoterem poskytuje informace o povrchových vlastnostech materiálu. Měření vzorků s nízkým specifickým povrchem adsorpčními experimenty s použitím kapalného dusíku (při 77,4 K) nebo kapalného argonu (při 87,3 K) je však omezeno limity detekce i těch nejlepších měřicích zařízení. Proto je pro takové vzorky nutno použít adsorpci kryptonu při teplotě kapalného dusíku (např. US 5744699 A), která významně zlepšuje detekční limit a umožňuje určit specifický povrch 0,05 m²/g i méně.

30

35

Komerční přístroje pro měření specifického povrchu (např. Micromeritics, USA nebo Quantachrome, USA) používají válcovité měřicí cely pro práškové materiály, které dovolují měřit specifický povrch vzorků o průměru maximálně 10 mm. V řadě případů je však potřebné stanovit specifický povrch i u materiálů větších rozměrů, které lze jen obtížně anebo vůbec bez jejich destrukce na požadovaný rozměr přizpůsobit. Příkladem mohou být katalyzátory ve formě monolitů, sít, keramických pěn nebo jiných 3D struktur.

45

Problém při konstrukci zařízení pro měření specifických povrchů rozměrných vzorků spočívá v tom, že měření probíhá za vysokého vakua (10⁻⁵ kPa) a nízkých teplot (-196 °C), které kladou vysoké nároky na materiál a způsob zabezpečení vysoké těsnosti zařízení. Dosud se potřeba měření rozměrných vzorků řešila zatavováním zkoumaného materiálu do skla. Tento způsob však vyžaduje pro každé měření přípravu nové skleněné ampule a zatavení vzorku do ní a z principu s sebou nese nebezpečí poškození vzorku při jeho zatavování a zpětném vyjmutí po měření.

50

Podstata vynálezu

5 Uvedené nevýhody odstraňuje zařízení podle předkládaného vynálezu, které umožňuje stanovení specifického povrchu tuhých látek při využití dosavadních komerčních přístrojů u vzorků, které není vzhledem k jejich rozměrům možné analyzovat v běžné měřicí cele dodávané spolu s přístrojem.

10 Zařízení podle vynálezu spočívá v tom, že rozebíratelná měřicí cela je vyrobena z nerezové oceli, spojení mezi válcovým tělem cely a uzavírací hlavou cely je s výhodou tvořeno kónusem, závitem nebo bajonetem, a v uzavírací hlavě cely je osazeno těsnění ve formě ocelového O-kroužku pokrytého teflonovou vrstvou, které zajišťuje těsnost měřicí cely i při měření za nízkých teplot a vysokého vakua a její mnohonásobné použití. Funkce zařízení je zřejmá z obr. 1. Do vnitřního prostoru těla zařízení se umístí měřený vzorek a po uzavření těla zařízení pomocí uzavírací hlavy se zařízení pomocí trubice připojí k měřicímu přístroji. Po evakuaci zařízení a ponoření těla zařízení spolu s uzavírací hlavou a částí trubice do kapalného dusíku, přičemž těsnost zařízení je i při kryogenních teplotách a nízkých tlacích zajištěna těsněním, dojde k měření fyzikální adsorpce molekul plynu na pevném povrchu při nízkých teplotách a jeho vyhodnocením je zjištěn specifický povrch vzorku.

20 Předmětem předkládaného vynálezu je zařízení pro měření specifického povrchu pevných vzorků, které obsahuje:

- 25 - tělo zařízení, které sestává z duté válcové nádoby, jejíž jedna podstava je tvořena dnem a druhá podstava obsahuje otvor pro vložení vzorku určeného pro měření;
- uzavírací hlavu pro uzavření otvoru těla zařízení, přičemž uzavírací hlava je alespoň v části svého povrchu, který je určený pro kontakt s tělem zařízení, opatřena těsněním;
- 30 - trubici pro připojení těla skrz uzavírací hlavu zařízení k měřicímu přístroji,

přičemž tělo zařízení a uzavírací hlava jsou navzájem spojeny rozebíratelně, například nasunutím těla do uzavírací hlavy, závitem nebo bajonetem.

35 Pevným vzorkem se rozumí práškové materiály, katalyzátory ve formě monolitů, sít, keramických či kovových pěn nebo jiných 3D struktur.

40 Materiál zařízení je takový, který snese vakuum až 10^{-5} kPa a teploty do -196 °C. Tělo, uzavírací hlava i trubice zařízení jsou s výhodou vyrobeny z materiálů, které mají stejnou nebo podobnou tepelnou roztažnost. Nejvýhodněji jsou tyto části zařízení vyrobeny ze stejného materiálu.

45 Trubice zařízení je na jednom konci uzpůsobena pro připojení k uzavírací hlavě zařízení a na druhém konci je uzpůsobena pro připojení k měřicímu přístroji, tedy svým vnějším průměrem odpovídá průměru vstupu do měřicího přístroje.

V jednom provedení je uzavírací hlava zařízení připojena k trubici nerozebíratelně. V jiném provedení jsou uzavírací hlava zařízení a trubice navzájem spojeny rozebíratelně, například nasunutím trubice do otvoru v uzavírací hlavě zařízení, pomocí závitů nebo bajonetu (s výhodou za pomoci těsnění, například ocelového O-kroužku, potaženého teflonem).

50 V jednom provedení je tělo zařízení, uzavírací hlava a trubice vyrobeny z nerezové oceli, s výhodou o tloušťce alespoň 1 mm.

55 Ve výhodném provedení je vnější část těla zařízení kónicky zúžena v oblasti určené pro uzavření uzavírací hlavou. Toto kónické zúžení slouží ke snadnějšímu nasunutí uzavírací hlavy na tělo

zařízení a chrání těsnění před poškozením.

V jednom provedení má uzavírací hlava tvar válce, jehož první podstava je opatřena otvorem pro vsunutí těla zařízení a jehož druhá podstava je opatřena otvorem pro připojení trubice. S výhodou má v tomto provedení těsnění tvar ocelového O-kroužku, umístěného po obvodu vnitřního povrchu pláště válce uzavírací hlavy, přičemž O-kroužek je pokrytý vrstvou teflonu. Tloušťka těsnění je alespoň 2,9 mm, s výhodou od 3,2 do 3,7 mm, nejvýhodněji 3,5 mm. Těsnění zajistí izolovanost zařízení od okolního prostoru a nedochází tak k vyrovnávání tlaků uvnitř a vně zařízení v průběhu měření, kdy je potřebné při vysokém vakuu měnit teplotu z laboratorní na teplotu -196 °C a naopak.

V jednom konkrétním provedení má tělo zařízení průměr v rozmezí od 10 mm do 100 mm, s výhodou od 20 do 30 mm a výšku v rozmezí od 10 mm do 200 mm, s výhodou od 50 do 70 mm, nejvýhodněji má tělo zařízení průměr 25 mm a výšku 60 mm a je vyrobené z nerezové oceli. Vnější část těla zařízení je v oblasti určené pro uzavření uzavírací hlavou kónicky zúžena. Uzavírací hlava je rovněž vyrobena z nerezové oceli a má tvar válce, který je na svém vnitřním povrchu pláště (po jeho obvodu) opatřen těsněním ve formě ocelového O-kroužku pokrytého teflonem. K tělu zařízení je skrz uzavírací hlavu připojena trubice pro připojení zařízení k přístroji pro měření specifického povrchu pevných vzorků.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob měření specifického povrchu pevných vzorků pomocí zařízení podle předkládaného vynálezu, který obsahuje následující kroky:

- a) pevný vzorek, určený pro měření specifického povrchu, se umístí do těla zařízení;
- b) tělo zařízení se uzavře uzavírací hlavou a přes trubici se připojí k přístroji pro měření specifického povrchu pevných vzorků;
- c) změří se specifický povrch pevného vzorku, umístěného v těle zařízení.

V jednom provedení je přístroj pro měření specifického povrchu pevných vzorků přístroj pro měření pomocí adsorpce plynů při nízké teplotě, například přístroj ASAP 2020 firmy Micromeritics, USA nebo přístroj Autosorb-iQ firmy Quantachrome, USA, který měří adsorpci kryptonu při teplotě kapalného dusíku.

Předmětem předkládaného vynálezu je rovněž použití zařízení podle předkládaného vynálezu pro měření specifického povrchu rozměrných pevných vzorků.

Objasnění výkresů

Zařízení podle obr. 1 je tvořeno tělem 1 (nádobou z nerezavějící oceli s válcovým vnitřním prostorem a konickým zúžením vnější části těla 1, usnadňujícím spojování těla 1 s uzavírací hlavou 2) a uzavírací hlavou 2 z nerezavějící oceli, která má drážku pro těsnění 4 (ocelový O-kroužek pokrytý teflonovou vrstvou), a trubicí 3 z nerezavějící oceli, kterou se zařízení připojuje k měřicímu přístroji.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Zařízení podle předkládaného vynálezu je schematicky znázorněno na obr. 1. Tělo 1 zařízení sloužící pro vkládání vzorku určeného pro měření je dutá válcová nádoba z nerezové oceli o průměru 25 mm a výšce 60 mm, jejíž vnější část je kónicky zúžena v oblasti určené pro uzavření

uzavírací hlavou 2. Uzavírací hlava 2 je rovněž vyrobena z nerezové oceli a je na svém vnitřním povrchu, po jeho obvodu, opatřena těsněním 4 ve formě ocelového O-kroužku pokrytého teflonem. K tělu 1 zařízení je skrz uzavírací hlavu 2 připojena trubice 3 pro připojení zařízení k měřicímu přístroji. Do zařízení podle vynálezu, umožňujícího měření vzorků do rozměru válce o průměru 25 mm a výšce 60 mm, bylo vloženo sedm kusů nerezových sít ve tvaru kruhu o průměru 25 mm (0,40 mm mesh, drát 0,22 mm), čistých a s nanesenou aktivní vrstvou oxidu kobaltu různé tloušťky. Zařízení bylo následně uzavřeno uzavírací hlavou 2 a přes trubici 3 připojeno k měřicímu přístroji ASAP 2020 firmy Micromeritics, USA. Následně byl změřen specifický povrch vzorků pomocí adsorpce kryptonu při teplotě kapalného dusíku na zařízení ASAP 2020 firmy Micromeritics, USA. Výsledky uvádí tab. 1.

Tabulka 1

Č.	Popis	Tloušťka aktivní vrstvy (nm)	Navážka (g)	Rovnovážné adsorbované množství plynu při p/p^0 0,20 (cm^3 STP/g)	Specifický povrch S_{BET} (m^2/g)
1	Prázdné zařízení	-	0	neměřitelné	neměřitelný
2	Zařízení s vloženými nerezovými sítí	0	3,2030	0,0003	0,0019
3	Zařízení s vloženými nerezovými sítí (opakovaný pokus)	0	3,2030	0,0003	0,0016
4	Zařízení s vloženými nerezovými sítí s nanesenou aktivní vrstvou	0,5	3,1526	0,0007	0,0038
5	Zařízení s vloženými nerezovými sítí s nanesenou aktivní vrstvou	1,0	3,1760	0,0008	0,0042
6	Zařízení s vloženými nerezovými sítí s nanesenou aktivní vrstvou	1,5	3,1996	0,0015	0,0084

Výsledky uvedené v tab. 1 dokumentují, že zařízení podle vynálezu umožňuje reprodukovatelné měření i velmi nízkých hodnot (řádově tisícin m^2/g) specifických povrchů rozměrných vzorků.

20 Průmyslová využitelnost

Zařízení podle předkládaného vynálezu nachází uplatnění při stanovení specifického povrchu

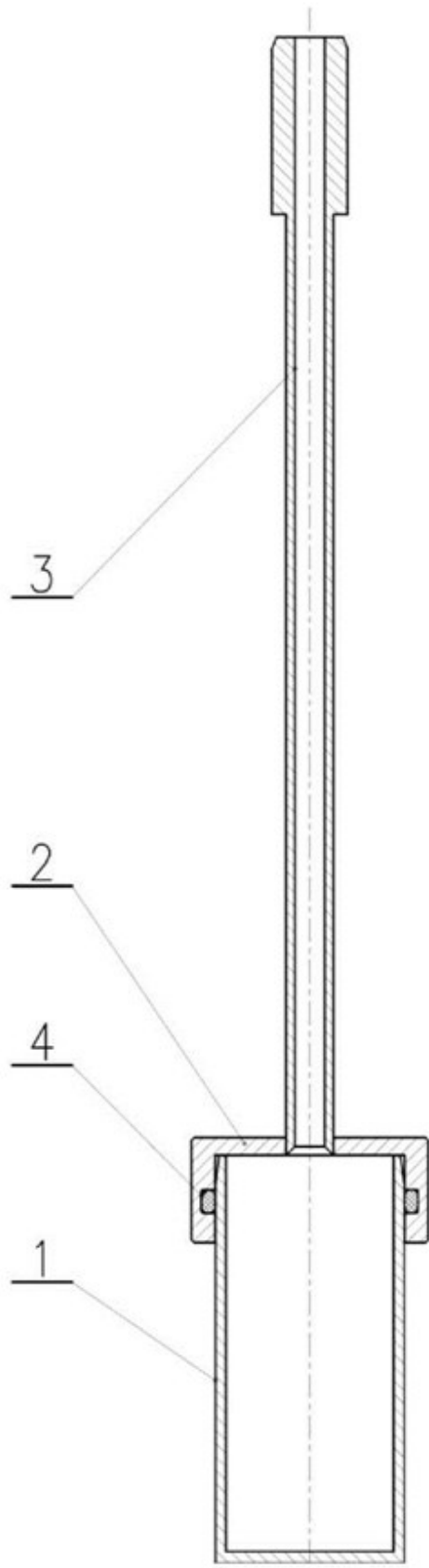
pevných látek velkých rozměrů, ze kterých je nežádoucí nebo nemožné bez ztráty charakteristických vlastností odebrat vzorky malých rozměrů, např. při měření specifického

povrchu katalyzátorů ve formě monolitů, sít, keramických či kovových pěn nebo jiných 3D struktur.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zařízení pro měření specifického povrchu pevných vzorků metodou objemové adsorpce plynů při kryogenních teplotách, **vyznačující se tím**, že obsahuje:
- tělo (1) zařízení, které sestává z duté válcové nádoby, jejíž jedna podstava je tvořena dnem a druhá podstava obsahuje otvor pro vložení vzorku určeného pro měření;
 - uzavírací hlavu (2) pro uzavření otvoru těla (1) zařízení, přičemž uzavírací hlava (2) je alespoň v části svého povrchu, který je určený pro kontakt s tělem (1) zařízení, opatřena těsněním (4);
 - trubici (3) pro připojení těla (1) skrz uzavírací hlavu (2) zařízení k měřicímu přístroji,
- přičemž tělo (1) zařízení a uzavírací hlava (2) jsou navzájem spojeny rozebiratelně;
- přičemž uzavírací hlava (2) má tvar válce, jehož první podstava je opatřena otvorem pro vsunutí těla (1) zařízení a jehož druhá podstava je opatřena otvorem pro připojení trubice (3);
- a přičemž těsnění (4) má tvar ocelového O-kroužku, umístěného po obvodu vnitřního povrchu pláště válce uzavírací hlavy (2), a je pokryté vrstvou teflonu.
2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uzavírací hlava (2) je k trubici (3) připojena nerozebíratelně, s výhodou jsou uzavírací hlava (2) a trubice (3) vyrobeny z jednoho kusu materiálu.
3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že tělo (1) zařízení, uzavírací hlava (2) a trubice (3) jsou z nerezové oceli.
4. Zařízení podle nároku 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že vnější část těla (1) zařízení je kónicky zúžena v oblasti určené pro uzavření uzavírací hlavou (2).
5. Zařízení podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že tělo (1) zařízení má průměr v rozmezí od 10 mm do 100 mm, s výhodou od 20 do 30 mm, a výšku v rozmezí od 10 mm do 200 mm, s výhodou od 50 do 70 mm, nejvýhodněji má tělo (1) zařízení průměr 25 mm a výšku 60 mm.
6. Způsob měření specifického povrchu pevných vzorků pomocí zařízení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že obsahuje následující kroky:
- a) pevný vzorek, určený pro měření specifického povrchu, se umístí do těla (1) zařízení;
 - b) tělo (1) zařízení se uzavře uzavírací hlavou (2) a přes trubici (3) se připojí k přístroji pro měření specifického povrchu pevných vzorků pomocí adsorpce plynů při kryogenních teplotách;
 - c) změří se specifický povrch pevného vzorku, umístěného v těle (1) zařízení, metodou objemové adsorpce plynů při kryogenních teplotách.
7. Použití zařízení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 pro měření specifického povrchu pevných vzorků.

1 výkres



Obr. 1