

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101975

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 04.08.75 (P. 182541)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1979

Int. Cl².

G01K 17/00

G01N 25/20

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Randzio, Bogusław Piasecki, Tomasz Strzelecki

Uprawniony z patentu: Zjednoczone Zakłady Produkcji Aparatury Naukowej,
Warszawa (Polska)

Modułowe naczynie kalorymetryczne

Przedmiot wynalazku dotyczy ulepszonego rozwiązania modułowego naczynia kalorymetrycznego przeznaczonego do pomiaru w układach kalorymetrycznych mocy i energii cieplnych przeprowadzanych w nich reakcji i przemian.

Warunki prawidłowości pomiaru kalorymetrycznego, niezależnie od zastosowanej metody wyznaczania mocy cieplnej reakcji lub przemiany fizykochemicznej, jest zachowanie jednoznacznej i takiej samej zależności dynamicznej pomiędzy sygnałem uzyskiwanym z czujnika kalorymetrycznego spowodowanym wydzielaniem się ciepła w trakcie badanej reakcji i sygnałem z czujnika kalorymetrycznego wywołanym wydzielaniem znanej mocy cieplnej w grzejniku wzorcującym. Praktycznie realizacja tej zasady wymaga uzyskania w układzie równości trzech parametrów charakteryzujących naczynia kalorymetryczne w procesie wzorcowania i pomiaru: pojemności cieplnej, współczynników wymiany ciepła i geometrycznego rozkładu pola temperaturowego źródła ciepła.

Znane konstrukcje naczyń kalorymetrycznych spełniają wyżej wymieniony warunek jedynie w zastosowaniu do badania reakcji określonego rodzaju.

Układy konstrukcyjne wyposażone są zwykle w takie podstawowe zespoły, jak: przewód wprowadzający naczynie i doprowadzający reagenty, w wymienniki ciepła oraz w naczynie reakcyjne. Spośród stosowanych aktualnie rozwiązań wyróżnia się dwa zasadnicze typy tych układów: z oddzielnymi naczyniami do pomiaru i wzorcowania oraz umieszczonymi w nich grzejnikami lub ze stałym grzejnikiem wzorcującym umieszczonym bezpośrednio w kalorymetrze w pobliżu naczynia pomiarowego.

Wykorzystanie oddzielnych naczyń do pomiaru i do wzorcowania ma takie wady, jak: brak możliwości stosowania metody pomiaru kompensacyjnego oraz spełnienie wyłącznie warunku równości współczynnika wymiany ciepła przy pomiarach i wzorcowaniu, co pozwala wyznaczyć w sposób poprawny jedynie całkowitą energię wydzielaną w trakcie reakcji. Dokładność tego pomiaru jest ograniczona, bowiem współczynnik wymiany ciepła zależy zarówno od rozkładu pola temperaturowego źródła ciepła, jak i od sposobu oddziaływania cieplnego naczynia z otoczeniem, a równość tych parametrów jest trudna do uzyskania w dwu różnych naczyniach.

Drugi z wymienionych typów układów, ze stałym grzejnikiem wzorcującym umożliwia stosowanie kompensacyjnej metody pomiaru oraz zapewnia niezmiennosc konfiguracji elektrycznych przewodów doprowadzających i zachodzącej przez nie wymiany ciepła z termostatem lub otoczeniem. W układach tych grzejnik znajduje się przykładowo w cylindrycznej zamkniętej obudowie, umocowanej wewnątrz kalorymetru, zaś naczynie kalorymetryczne posiada odpowiednio ukształtowane wgłębienie, w które wspomniana obudowa jest wsunięta podczas pomiaru.

Rozwiązanie takie posiada jednak wadę przystosowania rozwiązania grzejnika i naczynia do określonego typu reakcji, co utrudnia zapewnienie w naczyniu równości geometrycznego rozkładu pola temperatur podczas badanej reakcji i wzorcowania. Inne rozwiązania, typu laboratoryjnego, mają grzejnik umieszczony bezpośrednio w środowisku reakcyjnym, wykonany do każdego kolejnego pomiaru, a rozkład wydzielanego ciepła jest wówczas niepowtarzalny.

W celu ograniczenia i ujednolicenia wymiany ciepła przez naczynie kalorymetryczne z otoczeniem oraz w celu ułatwienia wprowadzania naczyń do kalorymetru na przewodzie wprowadzającym naczynia umieszcza się w znanych konstrukcjach metalowe lub teflonowe ekrany wykonane w postaci cienkich krążków.

Taki sposób połączenia naczyń z otoczeniem nie eliminuje wystarczająco dokładnie wpływu zakłóceń zewnętrznych na naczynie pomiarowe, a zmiana temperatury otoczenia wpływa bezpośrednio na stan temperatury naczyń, a zatem i na dokładność przeprowadzanych pomiarów. W niektórych kalorymetrach do wyrównywania temperatury wprowadzanych płynnych reagentów stosuje się wymienniki ciepła umieszczone w termostacie na zewnątrz bloku kalorymetrycznego, co umożliwia połączenie naczyń reakcyjnych bezpośrednio z zewnętrznymi układami dozującymi, ale konstrukcja ta zajmuje znaczną objętość, a cały kalorymetr musi być również dostosowany do rodzaju badanej reakcji lub przemiany.

Jak wynika z powyższego nieznane są rozwiązania modułowe naczyń kalorymetrycznych, o uniwersalnym zastosowaniu do różnorodnych typów reakcji i przemian, pracujące w szerokim zakresie temperatur i stężeń reagentów.

Modułowe rozwiązanie naczynia kalorymetrycznego wyposażone w takie znane zespoły, jak: przewód wprowadzający naczynie i doprowadzający reagenty, wymienniki ciepła oraz naczynie reakcyjne z umieszczonym w nim grzejnikiem wzorcującym stanowi zgodnie z wynalazkiem konstrukcję, w której zespoły modułu tworzą jednolity mechanicznie i funkcjonalnie wymienny układ.

Na przewodzie wprowadzającym naczynie i reagenty są umocowane zespoły kompensacji mechanicznej i wyrównania temperatury, z których każdy składa się z elementu zaciskowego, umocowanego współosiowo na przewodzie wprowadzającym oraz z osadzonego na tym elemencie przesuwne w kierunku promieniowym elementu dopasowanego zewnętrznymi wymiarami do otworu wprowadzającego w kalorymetrze. Co najmniej jeden z tych zespołów jest wyposażony w element ustalający położenie katowe układu modułowego.

Końcówki elektryczne znanego grzejnika wzorcującego wyprowadzone na zewnątrz grzejnika stanowią styki dociskane sprężyste do końcówek osadzonych na stałe wewnątrz kalorymetru i połączonych elektrycznie z zewnętrznym obwodem wzorcowania.

Element zaciskowy każdego z zespołów kompensacji mechanicznej i wyrównania temperatury stanowi korzystnie dzielony pierścień wewnętrzny złożony z pierścieni zaciśniętych na przewodzie wprowadzającym.

Element tego zespołu dopasowany zewnętrznymi wymiarami do otworu wprowadzającego w kalorymetrze stanowi dzielony pierścień zewnętrzny z wykonanymi w półpierzścieniach wybraniach o promieniu większym od zewnętrznego promienia pierścienia wewnętrznego o wielkość wymaganego przesunięcia promieniowego. Wybrania te dopasowane są do szerokości pierścienia wewnętrznego. Średnica zewnętrzna pierścienia zewnętrznego jest określona wymiarami średnicy otworu wprowadzającego w kalorymetrze.

Element ustalający położenie katowe układu modułowego stanowi korzystnie kołek ustalający o osi równoległej do osi modułu i wprowadzony do otworu wykonanego w co najmniej jednym z zespołów kompensacji mechanicznej.

Wyprowadzenia elektryczne grzejnika wzorcującego z naczynia reakcyjnego są próżnioszczelne, a styki elektryczne grzejnika są zaciśnięte pomiędzy współśrodkowymi pierścieniami izolacyjnymi przymocowanymi trwale do układu modułowego.

W rozwiązaniu zgodnie z wynalazkiem układzie modułowego naczynia kalorymetrycznego wyodrębniono części niezależne od typu badanych reakcji i warunków ich przeprowadzania, umieszczając je na stałe wewnątrz kalorymetru, a zespoły konstrukcyjne przystosowane kształtem i funkcjonalnością do różnych typów reakcji umocowano w jednym, wymiennalnym układzie modułowym.

W układzie tym zespoły kompensacji mechanicznej i wyrównywania temperatury zapewniają dobry kontakt cieplny wymienników ciepła z osłoną grzejną termostatu i z blokiem kalorymetrycznym oraz eliminują naprężenia mechaniczne wynikające z błędów wykonania otworów wprowadzających i poszczególnych elementów.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej omówiony w oparciu o pokazany na rysunku przykład wykonania układu modułowego z naczyniem kalorymetrycznym przystosowanym do pomiarów mocy i energii cieplnych wydzielonych w trakcie reakcji i przemian zachodzących na granicy fazy gazowej i sproszkowanej fazy stałej.

Grzejnik 1 jest umieszczony w naczyniu reakcyjnym 2, w postaci cienkościennej rury szklanej połączonej próżnioszczelnie z przewodem wprowadzającym 3. Końcówki elektryczne grzejnika stanowią styki sprężyste 4 na stałe zaciśnięte pomiędzy współśrodkowymi pierścieniami izolacyjnymi 5, przymocowanymi trwale do układu. Styki te współpracują ze sztywnymi stykami 6 umocowanymi na stałe do izolatorów 7 kalorymetru.

Naczynie reakcyjne 2 jest umieszczone rozłącznie w zewnętrznym naczyniu 8. Przestrzeń między naczyniem reakcyjnym 2 i zewnętrznym naczyniem 8, stykającym się w kalorymetrze bezpośrednio z czujnikami kalorymetrycznymi, jest wypełniona wypełniaczem kalorymetrycznym 9.

Na przewodzie wprowadzającym 3 reagenty do naczynia, są umocowane dwa zespoły 10, 11 kompensacji mechanicznej i wyrównywania temperatury. Każdy z tych zespołów składa się z dzielonych pierścieni, przy czym pierścień wewnętrzny 12 jest zaciśnięty na przewodzie wprowadzającym 3, a pierścień zewnętrzny 13 ma wybrania 14 dopasowane do szerokości pierścienia wewnętrznego. Pierścienie zewnętrzne są dopasowane do otworu w bloku kalorymetrycznym 15. Średnica zewnętrzna pierścienia wewnętrznego jest mniejsza od średnicy wybrania 14 o luz promieniowy umożliwiający przemieszczenie się przewodu wprowadzającego w otworze wprowadzającym bloku kalorymetrycznego 15, bez pogorszenia kontaktu cieplnego. Jeden z zespołów 11 kompensacji w pierścieniach zewnętrznym i wewnętrznym ma dodatkowe wybranie umożliwiające wprowadzenie kółka 16 ustalającego. Uzupełnieniem uszczelnienia przewodu wprowadzającego jest dzielona wzdłużnie tuleja 17, wykonana z materiału izolacyjnego.

Działanie opisanego wyżej układu modułowego naczynia kalorymetrycznego jest następujące. Przez przewód wprowadzający 3 ładuje się do naczynia reakcyjnego 2 porcję badanego sproszkowanego ciała stałego, gdzie znajdzie się ona w bezpośrednim kontakcie z grzejnikiem 1.

Wysokość sproszkowanej fazy stałej nie powinna być większa od wysokości grzejnika. Po umieszczeniu ruchomego układu modułowego w kalorymetrze i ustaleniu w trakcie wprowadzenia położenia katowego całego układu kołkiem 16, styki sprężyste 4 dokładnie stykają się z odpowiadającymi im stykami stałymi 6. Zespoły 10, 11 poza funkcją mechanicznej kompensacji błędów wykonania elementów układu, ułatwiają również kontakt cieplny przewodu doprowadzającego 3 z osłoną grzejną 18 i blokiem 15. Powoduje to, że wszelkie zakłócenia cieplne przenikające z otoczenia przez przewód wprowadzający 3 są wytłumiane w osłonie grzejnej 18 i w bloku 15 i nie zakłócają cieplnie kalorymetrycznego układu pomiarowego.

Poza tym wprowadzone reagenty, przykładowo badany gaz, przejmują łatwo temperaturę osłony i bloku i nie zakłócają w ogóle lub nieznacznie stan cieplny naczynia reakcyjnego. Powoduje to, że sygnał powstający w kalorymetrycznym układzie pomiarowym odpowiada jedynie badanej reakcji.

Zespół styków 4, 6 umożliwia połączenie elektryczne grzejnika z zewnętrznym obwodem wzorcowania bez konieczności stosowania dodatkowych przewodów, przez co wymiana ciepła przez same przewody elektryczne jest stała i nie powoduje żadnych przypadkowych błędów pomiaru.

Duża powierzchnia styku sproszkowanego złoża fazy stałej z grzejnikiem umożliwia wprowadzanie badanego gazu do naczynia bez żadnych opóźnień, przy czym dociera on do wszystkich punktów powierzchni badanego ciała stałego. Wydzielone w trakcie reakcji ciepło oddziałuje na czujnik kalorymetryczny 19 poprzez ścianę naczynia reakcyjnego 2, wypełniacz kalorymetryczny 9 i ściany naczynia zewnętrznego 8.

W momencie wzorcowania elektrycznego lub pomiaru kompensacyjnego ciepło wydzielone w grzejniku oddziałuje na złożę badanej fazy stałej, a następnie tą samą drogą, co przy wydzielaniu badanego efektu cieplnego oddziałuje na czujnik 19.

Ewentualne opóźnienia sygnału cieplnego z grzejnika wzorcującego 1 i z badanego efektu cieplnego są minimalne i mogą być pominięte w stosunku do opóźnienia spowodowanego przez wypełniacz. Praktycznie zatem istnieje jednoznaczna i stała zależność pomiędzy sygnałami z czujnika spowodowanymi ciepłem wydzielonym w grzejniku wzorcującym i w badanej reakcji powierzchniowej.

Konstrukcja modułowego naczynia kalorymetrycznego znajduje szerokie zastosowanie w uniwersalnych i dokładnych kalorymetrach, przystosowanych do pomiaru efektów cieplnych wielu reakcji i przemian. Naczynia według wynalazku mogą być stosowane zarówno w laboratoriach badawczych i przemysłowych, jak również można je wykorzystać w aparaturze chemicznej typu przemysłowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Modułowe naczynie kalorymetryczne do pomiaru w układach kalorymetrycznych mocy i energii cieplnych reakcji i przemian, wyposażone w przewód wprowadzający naczynie i doprowadzający reagenty, wymienni-

ki ciepła oraz naczynie reakcyjne zawierające grzejnik wzorcujący, z n a m i e n n e t y m, że zespoły modułu stanowią jednolity mechanicznie i funkcjonalnie wymieniały układ, w którym na przewodzie wprowadzającym (3) są umocowane zespoły (10, 11) kompensacji mechanicznej i wyrównania temperatury, z których każdy jest utworzony z elementu zaciskowego (12) umocowanego współosiowo na przewodzie wprowadzającym (3) oraz z osadzonego na nim, przesuwne w kierunku promieniowym elementu (13) dopasowanego zewnętrznymi wymiarami do otworu wprowadzającego w kalorymetrze, przy czym co najmniej jeden z tych zespołów jest wyposażony w element (16) ustalający położenie katowe układu, natomiast końcówki elektryczne (4) grzejnika wzorcującego (1) wyprowadzone na zewnątrz grzejnika stanowią styki dociskane sprężyste do końcówek (6) osadzonych na stałe wewnątrz kalorymetru i połączonych elektrycznie z zewnętrznym obwodem wzorcowania.

2. Modułowe naczynie kalorymetryczne według zastrz. 1, z n a m i e n n e t y m, że każdy z zespołów (10, 11) kompensacji mechanicznej i wyrównania temperatury składa się korzystnie z dzielonych pierścieni o różnych średnicach, przy czym pierścień wewnętrzny (12) stanowią półpierścienie zaciśnięte na przewodzie wprowadzającym (3), natomiast pierścień zewnętrzny (13) jest złożony z półpierścieni z wykonanymi w nich wybraniami o promieniu większym o wielkość wymaganego przesunięcia promieniowego od promienia zewnętrznego pierścienia wewnętrznego, przy czym wybrania te są dopasowane do szerokości pierścienia wewnętrznego, a średnicę zewnętrzną pierścienia zewnętrznego określają wymiary przekroju otworu wprowadzającego w kalorymetrze.

3. Modułowe naczynie kalorymetryczne według zastrz. 1, z n a m i e n n e t y m, że wyprowadzenia elektryczne grzejnika wzorcującego (1) z naczynia reakcyjnego (2) są próżnioszczelne, a styki elektryczne grzejnika są na stałe zaciśnięte pomiędzy współśrodkowymi pierścieniami izolacyjnymi (5) przymocowanymi do układu.

