

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. September 2013 (06.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/127642 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 25/48 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052998
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2013 (14.02.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 101 621.6
28. Februar 2012 (28.02.2012) DE
- (71) Anmelder: RUBOTHERM GMBH [DE/DE]; Konrad-Zuse-Straße 4, 44801 Bochum (DE).
- (72) Erfinder: BATHEN, Dieter; Carl-Schurz-Str. 2, 47058 Duisburg (DE). HAYN, Tatjana; Kaßlerfelder Str. 13, 47059 Duisburg (DE). WILL, Cornelia; Auf dem Kalwes 151, 44801 Bochum (DE). DREISBACH, Frieder; Im Hammertal 80, 58456 Witten (DE).
- (74) Anwalt: KALKOFF & PARTNER; Martin-Schmeisser-Weg 3a-3b, 44227 Dortmund (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR CALORIMETRICALLY MEASURING SORPTION PROCESSES

(54) Bezeichnung : VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR KALORIMETRISCHEN VERMESSUNG VON SORPTIONSVORGÄNGEN

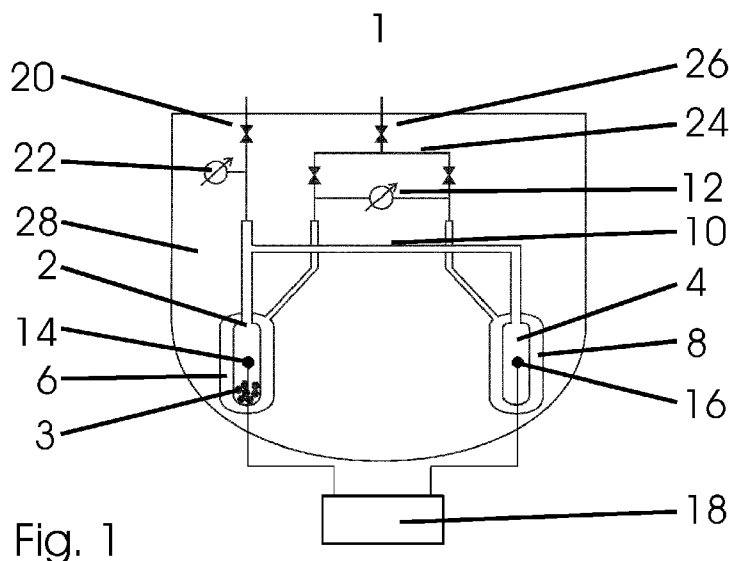


Fig. 1

(57) Abstract: The aim of the invention is to provide a commercially usable and inexpensive device and a method with which a sorption enthalpy can be measured in a simple manner. This is achieved by a device for calorimetrically measuring sorption processes, comprising a sorption cell (2) for receiving a sample (3), the sorption cell (2) having a volume for filling with a sorption gas, and comprising a reference cell (4) likewise for filling with the sorption gas. A measurement gas volume (6) is arranged around the sorption cell (2) for receiving a reference gas, and the reference cell (4) is surrounded by a reference gas volume (8), which is likewise provided for receiving the reference gas. A gas connection (10) is provided between the sorption cell (2) and the reference cell (4) in order to conduct sorption gas into the sorption cell and the reference cell such that a sorption reaction occurs with the sample (3) in the sorption cell. Furthermore, a device is provided for measuring (12) pressure differences between the measurement gas volume (6) and the reference gas volume (8) in order to carry out a calorimetric measurement of the sorption

process on the sample (3) in the sorption cell (2) on the basis of a volume change of the reference gas in the measurement gas volume (6).

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/127642 A1

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Um eine kommerziell nutzbare und kostengünstige Vorrichtung sowie ein Verfahren bereit zu stellen, mit der in einfacher Weise eine Messung einer Sorptionsenthalpien durchgeführt werden kann, ist eine Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung von Sorptionsvorgängen vorgesehen mit einer Sorptionszelle (2) zur Aufnahme einer Probe (3), wobei die Sorptionszelle (2) ein Volumen zur Füllung mit einem Sorptionsgas aufweist und einer Referenzzelle (4) ebenfalls zur Füllung mit dem Sorptionsgas. Um die Sorptionszelle (2) herum angeordnet ist ein Mess-Gasvolumen (6) zur Aufnahme eines Referenzgases und die Referenzzelle (4) ist umgeben von einem ebenfalls zur Aufnahme des Referenzgases vorgesehenes Referenz-Gasvolumen (8). Zwischen der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) ist eine Gasverbindung (10) vorgesehen, um Sorptionsgas in die Sorptionszelle und die Referenzzelle zu leiten, so dass sich in der Sorptionszelle eine Sorptionsreaktion mit der Probe (3) ergibt. Weiterhin ist eine Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung (12) zwischen dem Mess-Gasvolumen (6) und dem Referenz-Gasvolumen (8) vorgesehen, um aus einer Volumenänderung des Referenzgases im Mess-Gasvolumen (6) eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs an der Probe (3) in der Sorptionszelle (2) durchzuführen.

Vorrichtung und Verfahren zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen

5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen.

Zur energetischen Charakterisierung von Adsorbentien an einer Gas-Feststoff-Grenzfläche ist es hilfreich neben den Sorptionsisothermen zusätzlich die integralen bzw. differentiellen Sorptionsenthalpien der eingesetzten Gas-Feststoff-Systeme zu kennen. Besonders bei technischen Sorptions-Prozessen, die in der Gasphase fast ausnahmslos nicht-isotherm ablaufen, ist diese Kenntnis der Sorptionswärmen wertvoll, da technische Adsorber aufgrund des relativ kleinen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses quasi-adiabate Systeme darstellen.

Kalorimeter können im Wesentlichen auf zwei verschiedenen Messverfahren basieren. Zum einen können diese nach dem Kompensationsprinzip arbeiten, bei dem die zu messende Wärmetönung durch eine aktive Beheizung bzw. Kühlung kompensiert und die dazu notwendige Leistung detektiert wird. Zum anderen kann das Austauschprinzip zugrunde liegen, bei dem der durch die Wärmetönung erzeugte Wärmefluss zu einer Temperaturänderung zwischen Probe und Umgebung führt, welche detektiert wird.

Kommerziell verfügbar sind bisher zum einen Mikrokalorimeter, die typischerweise mit einer einzelnen Probenzelle ausgestattet sind, und zum anderen dynamische Differenzkalorimeter (DSC), die mit einer Proben- und einer parallel angeordneten Referenzzelle betrieben werden. Beide Arten von Kalorimetern sind aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht für die simultane Vermessung von Sorptionsisothermen und Sorptionsenthalpie verwendbar.

30

In der Fachliteratur finden sich vereinzelt Sorptionskalorimeter wissenschaftlicher Arbeitsgruppen, bei denen es sich ausnahmslos um hochschulintern selbst entwickelte und aufgebaute Apparaturen für Laborversuche in der universitären Forschung handelt. Ge-

- nerell unterscheiden lassen sich dabei Apparaturen für die Grundlagenforschung, z.B. zur Untersuchung von Bindungsenthalpien bei ausgesprochen geringer Oberflächenbelegung im Hochvakuum, und Apparaturen zur Messung von Sorption und Sorption-enthalpie in verfahrenstechnisch relevanten Druck- und Temperaturbereichen. Der Aufbau letztgenannter Apparaturen ist hochgradig experimentell, ausgesprochen komplex und damit sehr teuer. Die Durchführung der Messungen mit diesen Apparaturen verläuft aufgrund des Aufbaus und des Funktionsprinzips dieser Apparaturen weitestgehend manuell, ist sehr umständlich und entsprechend arbeitsaufwändig.
- 5
- 10 Eine der größten Schwächen der gegenwärtig existierenden Apparaturen zur Messung von Sorption und Sorptionsenthalpie in verfahrenstechnisch relevanten Druck- und Temperaturbereichen ist, dass während des Messbetriebs Änderungen durch äußere Einflüsse, gerätespezifische Veränderungen sowie Wärmeeffekte, die durch die Änderung der Atmosphäre in den Messzellen hervorgerufen werden, nicht berücksichtigt
- 15 werden können. Diese Wärmeeffekte können unter Anderem der Wärmeeintrag durch eine eventuell von der Messzelle verschiedene Temperatur der zugeführten gasförmigen Substanz oder die bei der Entspannung bzw. Komprimierung der gasförmigen Substanz in der Messzelle aufgenommene bzw. abgegebene Wärme sein. Auch basiert die Auswertung der mit diesen Messgeräten erhaltenen Daten auf vereinfachten Modellen und es
- 20 müssen verschiedene Annahmen zu Änderungen der Atmosphäre im Inneren der Messzellen gemacht werden, was zu starken Beschränkungen bezüglich der Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse führt.
- Des Weiteren mangelt es diesen Messgeräten an einer Möglichkeit einer zuverlässigen, schnellen und allgemein gültigen Kalibrierung, da bisher nur eine manuelle Kalibrierung
- 25 möglich ist, wobei diese vor jeder einzelnen Messung durchgeführt werden muss. Diese Kalibrierung ist aufwändig und es können nur unter großem Aufwand reproduzierbare Werte mittels dieser Messgeräte erhalten werden, die allerdings selbst dann verglichen mit herkömmlichen Kalorimetrie-Messungen deutlich ungenauer und stark fehlerbehaftet sind.
- 30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine kommerziell nutzbare und kostengünstige Vorrichtung sowie ein Verfahren bereit zu stellen, um in einfacher Weise eine Messung einer Sorptionsenthalpien durchführen zu können.

- 5 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung nach Anspruch 1 und durch ein Verfahren nach Anspruch 12 gelöst. Abhängige Ansprüche beziehen sich auf vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

10 Erfindungsgemäß umfasst die Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung von Sorptionsvorgängen eine Messzelle zur Aufnahme einer Probe, hier bezeichnet als Sorptionszelle, wobei die Sorptionszelle ein Volumen zur Füllung mit einem Sorptionsgas aufweist und eine weitere Messzelle, hier bezeichnet als Referenzzelle, ebenfalls mit einem Volumen zur Füllung mit dem Sorptionsgas. Um die Sorptionszelle herum angeordnet ist ein Mess-Gasvolumen, das zur Aufnahme eines Referenzgases, beispielsweise Stickstoff,
15 Luft, Kohlenstoffdioxid oder eines der Edelgase, vorgesehen ist. Ferner ist ein um die Referenzzelle herum angeordnetes Referenz-Gasvolumen ebenfalls zur Aufnahme des Referenzgases vorgesehen.

20 Des Weiteren umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Gasverbindung zwischen der Sorptionszelle und der Referenzzelle, um Sorptionsgas in die Sorptionszelle und die Referenzzelle zu leiten, so dass sich in der Sorptionszelle eine Sorptionsreaktion mit der Probe ergeben kann. Weiterhin schließt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung eine Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung zwischen dem Mess-Gasvolumen und dem Referenz-Gasvolumen ein, um während des Messvorgangs aus
25 einer Volumenänderung des Referenzgases im Mess-Gasvolumen eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs an der Probe in der Sorptionszelle durchzuführen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen wird dazu zunächst eine Probe in eine Sorptionszelle gefüllt. Anschließend
30 wird ein Sorptionsgas, dessen Sorption auf die Probe kalorimetrisch untersucht werden soll, in die Sorptionszelle und in eine mit dieser verbundene Referenzzelle geleitet, so dass sich in der Sorptionszelle eine Sorptionsreaktion mit der Probe ergibt, worauf eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs durchgeführt wird.

Wird während der Messung in der Sorptionszelle nun in Folge einer Sorption an die Probe Wärme frei, so fließt diese in ein die Sorptionszelle umgebendes Mess-Gasvolumen und führt dort zu einer vorübergehenden Erwärmung des Gases. Die draus resultierende Druckerhöhung wird mittels einer Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung im Vergleich zum Druck im Referenz-Gasvolumen gemessen. Die so ermittelte Druckdifferenz ist proportional zu der freiwerdenden Wärme während des Sorptionsvorgangs. Da sämtliche der Sorption nicht zugrunde liegenden Wärmeflüsse und Atmosphärenveränderungen nicht nur in der Sorptionszelle, sondern auch in der Referenzzelle auftreten, sind solche Effekte bei dem auf dem Differenzdruck beider Messzellen basierenden Verfahren intrinsisch vom erhaltenen Ergebnis ausgenommen.

Vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik ist die durch den Aufbau mit einer Sorptionszelle und einer Referenzzelle erreichbare vollständige Kompensation der die Messung überlagernden Effekte der Atmosphäre bzw. der Änderungen der Atmosphäre während der Messung, was zu einer deutlich erhöhten Messgenauigkeit führt. Dabei ist der Aufwand für die Messung vergleichbar zu einer herkömmlichen kalorimetrischen Messung.

Weiterhin vorteilhaft ist, dass das Messverfahren auf der Erfassung von Druckdifferenzen zwischen den Gasvolumina beruht und nicht wie im Stand der Technik auf der Messung von Temperaturen, Temperaturdifferenzen oder Heizleistungen basiert, wodurch eine weitere signifikante Steigerung der Messgenauigkeit erreicht wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung von Sorptionsvorgängen umfasst zwei Messzellen, eine Sorptionszelle und eine Referenzzelle. Sowohl die Messzellen als auch die Gasverbindung zwischen den Messzellen sind aus einem gasdichten Material aufgebaut, das in einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sich chemisch inert gegenüber dem eingeleiteten Sorptionsgas sowie gegenüber der Probe verhält, um chemische Reaktionen des Referenzgases zu verhindern, was zu einer Atmosphärenänderung, zu weiteren Wärmeflüssen und zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Sorptionsgases führen würde.

Dabei ist für beide Messzellen ein Innenvolumen von einigen Mikrolitern bis hin zu mehreren Litern möglich, bevorzugt 10 µl bis 0,1 l, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 cm³.

Bei der Probe im Inneren der Sorptionszelle kann es sich um einen beliebigen Feststoff, ein Gel oder eine Flüssigkeit handeln in dessen Volumen oder an dessen Oberfläche eine Reaktion erfolgt bzw. das eingeleitete Sorptionsgas sorbiert wird. Bei dem Sorptionsgas kann es sich um eine beliebige gasförmige Substanz handeln. Auch Aerosole, also flüssige oder feste Substanzen dispergiert in einem gasförmigen Medium, sind denkbar.

Die Referenzzelle ist zur Füllung mit dem Sorptionsgas über die Gasverbindung mit der Sorptionszelle verbunden. Bei der Messung kann die Referenzzelle nur das Sorptionsgas enthalten oder es besteht die Möglichkeit der zusätzlichen Befüllung mit einer Probe, wie es für die Sorptionszelle vorgesehen ist.

Um beide Messzellen ist jeweils ein Gasvolumen angeordnet, wobei bevorzugt große Teile der Sorptionszelle von dem Mess-Gasvolumen und große Teile der Referenzzelle von dem Referenz-Gasvolumen umgeben sind und besonders bevorzugt beide Messzellen von dem jeweiligen Gasvolumen - ggf. bis auf Zuleitungen - vollständig und allseitig umschlossen sind. Eine größtmögliche Umhüllung der Messzellen durch die Gasvolumina ist vorteilhaft, da so eine möglichst vollständige Übertragung der Wärme aus den Messzellen in die Gasvolumina gewährleistet ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Vorrichtung weichen die orthogonal zwischen allen Punkten der Oberfläche der jeweiligen Messzelle und der inneren Wand des entsprechenden Gasvolumens gemessenen Abstände um nicht mehr als 20 % voneinander ab, bevorzugt nicht mehr als 10%, besonders bevorzugt sind die Abstände zwischen den Wänden der Messzelle und des diese umgebenden Gasvolumens an allen Punkten gleich groß, sodass im Inneren des Gasvolumens es zu einem möglichst gleichmäßigen Wärmefluss kommt.

Erfindungsgemäß ist zwischen der Sorptionszelle und der Referenzzelle eine Gasverbindung vorgesehen. Dabei kann es sich um eine einfache Leitung aus einem beliebigen Material oder auch um ein weiteres Bauteil der Vorrichtung, das die Innenräume der

beiden Messzellen direkt oder indirekt miteinander verbindet, handeln.

Des Weiteren umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung zwischen dem Mess-Gasvolumen und dem Referenz-Gasvolumen eine Vorrichtung zur Differenzdruck-
5 Messung. Die Differenzdruck-Messung kann zum Beispiel mittels eines Differenzdruck-sensors, etwa mit einer Trennmembran, oder mittels mehrerer Sensoren, etwa piezore-sistiven, piezoelektrischen oder kapazitiven Drucksensoren, erfolgen.

Die Anordnung der Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung an dem Mess-Gasvolumen
10 und dem Referenz-Gasvolumen kann direkt oder über weitere Bauteile der Vorrichtung erfolgen. So kann beispielsweise diese auch mit einem Teil einer Vorrichtung zur Befül-lung mit dem Referenzgas verbunden sein.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die beiden Messzellen, die Sorp-
15 tionszelle und die Referenzzelle, sowie die damit verbundenen Bauteile möglichst sym-metrisch, bevorzugt spiegelsymmetrisch, zu einer Linie, die parallel zu einer Hauptachse der Messzellen und/oder mittig zwischen den beiden Messzellen verläuft und besonders bevorzugt zusätzlich durch den Mittelpunkt der Apparatur geht, angeordnet, wodurch
20 die durch den zweizelligen Aufbau der Vorrichtung bedingte intrinsische Kompensation aller die Messung störender oder verfälschender Effekte durch ein ähnliches Umfeld der beiden Messzellen begünstigt wird.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist je ein Heizelement mit Wirkungsbereich im Inneren der Sorptionszelle und der Referenzzelle vorgesehen.
25 Bei dem Heizelement kann es sich um eine beliebige Vorrichtung zur gezielten Behei-zung handeln, bevorzugt umfasst es ein elektrisches Widerstandselement wie ein PTC- oder NTC-Widerstand, besonders bevorzugt um ein metallisches Widerstandselement aus Platin, wie zum Beispiel einem PT100-Widerstandselement. Der Einbau von elektri-schen Widerstandselementen in beiden Messzellen ist vorteilhaft aufgrund der Möglich-
30 keit der in-situ-Kalibrierung des Kalorimeters während des Messvorgangs durch geregel-te elektrische Beheizung der Widerstandselemente.

Gemäß dieser Ausgestaltung der Erfindung kann das Heizelement in die Wand der

Messzellen integriert sein oder sich teilweise oder vollständig in das Innere der jeweiligen Messzelle erstrecken. In einer besonders vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist das Heizelement thermisch gegenüber der Wand der jeweiligen Messzelle isoliert, so dass der Wärmeeintrag durch das Heizelement nur in das Innere der Messzelle, nicht
5 aber direkt auf die Zellenwand erfolgt.

Bevorzugt befindet sich in jeder der beiden Messzellen, der Sorptionszelle und der Referenzzelle, ein baugleiches Heizelement.

10 Vorzugsweise ist das Heizelement zusätzlich auch zur Erfassung der Temperatur jeweils des Inneren der Sorptionszelle und der Referenzzelle verwendbar. Dies kann in einer möglichen Ausgestaltung der Erfindung ebenfalls über ein elektrisches und/oder metallisches Widerstandselement, wie zum Beispiel einem PT100 Widerstandselement erfolgen.

15

Weiterhin vorteilhaft ist, wenn die Heizelemente je in der Sorptionszelle und in der Referenzzelle über eine Steuereinheit getrennt voneinander regelbar sind, so dass ein geregelter kurzzeitiger Wärmeeintrag in jede der beiden Messzellen unabhängig voneinander erfolgen kann. Bevorzugt kann mittels der Steuereinheit ebenfalls die Temperatur in den
20 Messzellen getrennt voneinander mittels des jeweiligen Heizelements gemessen werden, wodurch auch die Temperaturen zentral erfasst und sowohl in die Auswertung des Messsignals einbezogen werden kann, als auch Teil der vom Nutzer abrufbaren Daten darstellt.

25 Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass mittels der Steuereinheit eine Kalibrierung der Vorrichtung vor, während und/oder nach der kalorimetrischen Messung durchgeführt werden kann und dies besonders bevorzugt vollautomatisch erfolgt.

30 In einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens werden während der kalorimetrischen Vermessung einmalig, wiederholt oder kontinuierlich in-situ Kalibrierungen vorgenommen, wobei unter einer in-situ Kalibrierung eine Kalibrierung zumindest unter Messbedingungen, bevorzugt während des Messvorgangs, verstanden wird. Dabei erfolgt

mittels einem der Heizelemente entweder in der Sorptionszelle oder in der Referenzzelle ein kurzzeitiger geregelter Wärmeeintrag, wodurch eine zusätzliche Druckdifferenz zwischen den die Messzellen umgebenden Gasvolumina beobachtet werden kann, die proportional zur eingebrachten Wärmemenge ist. Ein Vorteil dieser Kalibrierungen ist, dass
5 so die aufgezeichnete Druckerhöhung nach der Messung direkt in eine absolute Wärmemenge umgerechnet werden kann. Dies ermöglicht eine direkte Bestimmung der Sorptionsenthalpien aus dem Wärmeumsatz, so dass Beschränkungen durch Modelle und Annahmen entfallen. Da diese Kalibrierung unter Messbedingung (u. a. Temperatur, Gasdruck, Atmosphäre) mit der Probe in der Sorptionszelle durchgeführt wird und
10 während der Messung beliebig oft wiederholt werden kann, werden hierbei vorteilhaft alle die Messung störenden oder verfälschenden Effekte, ggf. auch in ihrer zeitlichen Entwicklung während der Messung, berücksichtigt, so zum Beispiel die (zeitliche) Änderung der Wärmekapazität der Atmosphäre in der Sorptionszelle.

15 In einer weiteren möglichen Weiterbildung des Verfahrens erfolgt vor oder während der kalorimetrischen Messung eine Kreuzkalibrierung zur Bestimmung gerätespezifischer Größen, wobei mittels jeweils eines Heizelementes abwechselnd eine kurzzeitige geregelte Beheizung der Sorptionszelle und der Referenzzelle durchgeführt wird, wodurch jeweils eine Druckdifferenz der die Messzellen umgebenden Gasvolumina auftritt, die
20 proportional zur eingebrachten Wärmemenge ist und bei völliger Symmetrie der Vorrichtung für beiden Messzellen einen identischen Proportionalitätsfaktor aufweist. Ist die Vorrichtung nicht vollkommen symmetrisch, was zum einen apparativ bedingte Gründe basierend auf dem generellen Aufbau der Vorrichtung haben kann, aber auch in spezifischen Parametern der jeweiligen Messung, zum Beispiel durch Unterschiede in
25 der Wärmekapazität des Inhalts beider Messzellen, begründet sein kann, so kann mittels der vorgenannten Weiterentwicklung des Verfahrens leicht und, falls gewünscht, automatisch ein jeweiliger Korrekturfaktor berechnet werden, dessen Berücksichtigung in der Auswertung des Messsignals zu deutlich genaueren und reproduzierbaren Ergebnissen führt. Bei bekanntem Symmetriefaktor reicht u. U. auch eine einfache Kalibrierung mit
30 Wärmeeintrag in nur einer der Messzellen aus.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit vor oder während der Messung mittels der Heizelemente zeitgleich in die Sorptionszelle und in die Referenzzelle ein kurzzeitiger gere-

gelter gleichgroßer Wärmeeintrag einzubringen, der bei völliger Symmetrie des Kalorimeteraufbaus zu keiner Druckdifferenz der beiden Gasvolumina führen sollte. Eine dennoch auftretende Druckdifferenz kann ebenfalls zur Berechnung eines Korrekturfaktors in der Auswertung der kalorimetrischen Messung herangezogen werden, was zu genaueren Ergebnissen bei der Auswertung des erhaltenen Messsignals führt.

Alternativ oder zusätzlich zu einer Kalibrierung kann ein Heizelement, insbesondere ein in der Referenzzelle angeordnetes Heizelement, auch direkt zur Messung eingesetzt werden. Dies kann bspw. erfolgen, indem möglichst zeitgleich zur stattfindenden Sorptionsreaktion in der Messzelle ein Wärmeeintrag über das Heizelement in der Referenzzelle vorgegeben wird und mittels der Differenzdruck-Messung ein Vergleich der von den Messzellen in die Gasvolumina eingetragenen Wärmemengen erfolgt.

Insbesondere beim Erreichen eines Gleichgewichts, bspw. einem Differenzdruck von Null, d. h. gleichem Wärmeeintrag in beiden Gasvolumina, kann so die Wärmemenge in der Messzelle anhand der dem Heizelement vorgegebenen Wärmemenge bestimmt werden. In einer konkreten Ausgestaltung ist es bspw. möglich, einen Regler für die dem Heizelement zugeführte Wärmemenge vorzusehen, wobei der Differenzdruck auf Null geregelt wird. Die elektrisch zugeführte Heizleistung ist leicht ermittelbar und entspricht - direkt oder bei eventueller Asymmetrie ggf. modifiziert mit einem Faktor - dem Wärmebetrag der Sorptionsreaktion.

Bei einer möglichen Ausführungsform der Erfindung ist die Referenzzelle von im Wesentlichen gleicher Geometrie wie die Sorptionszelle und/oder das Referenz-Gasvolumen von im Wesentlichen gleicher Geometrie wie das Mess-Gasvolumen. Darunter ist zu verstehen, dass die Sorptionszelle und die Referenzzelle und/oder das Referenz-Gasvolumen und das Mess-Gasvolumen bevorzugt von vergleichbarer geometrische Gestalt sind und sich die Oberfläche beider Messzellen und/oder beider Gasvolumina nicht mehr als 100% voneinander unterscheiden, bevorzugt nicht mehr als 25%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5%.

In einer ganz besonders vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die Sorptionszelle und die Referenzzelle und/oder das Referenz-Gasvolumen und das Mess-

Gasvolumen in ihrer Form, Dimension und ihrem Material mindestens im Wesentlichen identisch, was eine größtmögliche Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten und eine Minimierung notwendiger Korrekturen sicherstellt.

5 In einer möglichen Weiterbildung der Erfindung ist mindestens für die Sorptionszelle eine absperrbare Einlassvorrichtung vorgesehen, um die Sorptionszelle mit der Probe und/oder auch mit Sorptionsgas zu befüllen. Die Referenzzelle kann ebenfalls eine absperrbare Einlassvorrichtung besitzen, um zusätzlich oder gesondert zur Sorptionszelle Sorptionsgas oder in einer weiteren möglichen Weiterbildung der Erfindung auch eine
10 Probe einbringen zu können. Die Absperrung der Einlassvorrichtung kann zum Beispiel über ein oder mehrere Ventile oder Schieber erfolgen, die manuell, elektrisch, pneumatisch oder anderweitig betrieben werden können, oder über einen verschraubbaren oder anderweitig verschließbaren Verschluss.

15 Weiterhin sind verschiedene Ausführungsformen der Erfindung möglich, bei denen eine Vorrichtung zur Messung des Sorptionsgas-Druckes zur Messung von Sorptionsisothermen vorgesehen ist. Dies kann über einen beliebigen Drucksensor erfolgen, zum Beispiel über einen piezoresistiven, piezoelektrischen, kapazitiven oder induktiven Drucksensor. Die Vorrichtung zur Messung des Sorptionsgas-Druckes kann sich an einem beliebigen,
20 Sorptionsgas-gefüllten Bauteil der Vorrichtung zur kalorimetrischen Messung befinden, bevorzugt an der Gasverbindung zwischen der Sorptionszelle und der Referenzzelle oder an einer absperrbaren Einlassvorrichtung der Sorptionszelle oder der Referenzzelle. Durch eine solche Kopplung von volumetrisch arbeitenden Messverfahren mit der Kalorimetrie können die Sorptionsisotherme und die beladungsabhängigen Sorptionsenthalpien
25 simultan in einem Gerät gemessen werden. Ein weitreichender Vorteil dieser Kopplung ist die direkte Bestimmung der Sorptionsenthalpien aus dem Wärmeumsatz während der Messung, so dass Beschränkungen durch Modelle und Annahmen entfallen.

Bei einer möglichen Ausführungsform der Erfindung ist eine absperrbare Leitung zur
30 Verbindung des Inneren des Mess-Gasvolumens und des Referenz-Gasvolumens zum Herstellen eines Druckausgleichs zwischen den beiden Volumen vorgesehen. Die absperrbare Leitung kann dabei ein eigenständiges Bauteil der Vorrichtung sein oder über weitere in der Vorrichtung befindliche Bauteile realisiert sein, so etwa als Teil der

Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung oder als Teil der Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas. Die Absperrung der Leitung kann zum Beispiel über ein oder mehrere Ventile oder Schieber erfolgen, die manuell, elektrisch, pneumatisch oder anderweitig betrieben werden können.

5

In einer vorteilhaften Ausführung des Verfahrens erfolgt während der kalorimetrischen Vermessung eine simultane Messung eine Sorptionsisotherme mittels einer in der Apparatur befindlichen Vorrichtung zur Messung des Sorptionsgas-Druckes oder einer extern angebrachten und mit der Sorptionszelle verbundenen Messvorrichtung, wodurch der
10 zeitabhängige Verlauf des Sorptionsgas-Druckes verfolgt werden kann und somit unter Anderem Informationen zum zugrundeliegenden Sorptionsmechanismus erhalten werden. Des Weiteren wirkt sich bei dieser Ausführung vorteilhaft aus, dass die kalorimetrische Messung und die Aufnahme der Sorptionsisotherme mit nur einer Apparatur
15 gleichzeitig durchgeführt werden können: Es ergibt sich eine Verringerung des zeitlichen und finanziellen Aufwandes, eine Reduzierung der Anzahl notwendiger Messgeräte was sowohl Platz als auch Wartungskosten spart sowie als größten Vorteil, dass die kalorimetrische Messung und die aufgenommene Sorptionsisotherme von demselben Prozess
20 stammen und nicht von einer Reproduktion des gleichen Prozesses in einem weiteren Messgerät, wobei beide Messungen jeweils eigenen gerätespezifischen Parametern unterworfen wären.

Verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachstehend mit Bezug auf die Zeichnungen näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

- 25 Fig. 1 eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der Erfindung;
Fig. 2 eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform der Erfindung
und
Fig. 3 eine schematische Darstellung einer dritten Ausführungsform der Erfindung.

30 Die in Figur 1 gezeigte erste Ausführungsform einer Vorrichtung 1 zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen weist eine Sorptionszelle 2 zur Aufnahme einer Probe 3 sowie eine Referenzzelle 4 auf, wobei die Sorptionszelle 2 und die Referenzzelle 4 zueinander symmetrisch im Inneren der Vorrichtung 1 angeordnet sind.

Am oberen Ende der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 ist jeweils eine Gasverbindung 10 angeordnet, die die Innenräume beider Messzellen 2, 4 verbindet, so dass in beide Messzellen 2, 4 zugleich Sorptionsgas eingeleitet werden kann und ein Druckausgleich der beiden Messzellen 2, 4 gegeben ist.

Die Einleitung des Sorptionsgases erfolgt über eine Zuleitung mit Absperrventil 20, die entlang der Hauptachse der Sorptionszelle 2 vom Inneren der Vorrichtung 1 nach Außen führt und oberhalb der Sorptionszelle 2 mit der Gasverbindung 10 verbunden ist. Das am oberen Ende der Zuleitung mit Absperrventil 20 angeordnete Ventil verschließt die Apparatur gasdicht und dient zur Befüllung der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 mit Sorptionsgas. In der schematischen Darstellung von Fig. 1 nicht dargestellt ist ein Zugang, bspw. eine lösbare Rohrverbindung, durch die eine Probe 3 in die Sorptionszelle 2 eingebracht werden kann.

Der Druck des Sorptionsgases im Inneren der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 wird mittels eines Präzisionsdruckaufnehmers 22 gemessen, der sich oberhalb der Sorptionszelle 2 verbunden mit der Zuleitung mit Absperrventil 20 im Inneren der Vorrichtung 1 befindet.

Die Sorptionszelle 2 ist - bis auf die Zuleitung - vollständig von einem Mess-Gasvolumen 6 umgeben, welches mit einem Referenzgas, z.B. Argon, gefüllt ist. Die Referenzzelle 4 ist von einem Referenz-Gasvolumen 8 umgeben, das ebenfalls mit dem Referenzgas gefüllt ist und in seiner Form identisch zum Mess-Gasvolumen 6 gestaltet ist. Im oberen Bereich beider Gasvolumina 6, 8 sind Leitungen angeordnet, die je zu einer Seite zu einem zwischen dem Mess-Gasvolumen 6 und dem Referenz-Gasvolumen 8 angeordneten Differenzdruck-Sensor 12 führen.

Verbunden mit den von den beiden Gasvolumina 6, 8 zu dem Differenzdruck-Sensor 12 führenden Leitungen und parallel zu dem Differenzdruck-Sensor 12 angeordnet befindet sich eine weitere Leitung 24 mit zwei gasdichten Ventilen. Mittig zwischen diesen beiden Ventilen, direkt mit der Leitung 24 verbunden, ist eine Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26 angeordnet, die in der in Fig. 1 skizzierten Ausführungsform der Vorrich-

tung 1 aus einer einfachen Leitung mit einem Ventil besteht. Mit Hilfe der Ventile der Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26 sowie der an der Leitung 24 angeordneten zwei Ventile kann sowohl in eines oder beide der Gasvolumina 6, 8 Referenzgas eingeleitet werden, als auch ein Druckausgleich zwischen dem Mess-Gasvolumen 6 und dem
5 Referenz-Gasvolumen 8 realisiert werden.

Jeweils mittig im Inneren der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 befindet sich je ein Heizelement 14, 16 zur kurzfristigen Einbringung einer definierten Wärmemenge in das Innere der jeweiligen Messzelle 2, 4. Bei den hier dargestellten Heizelementen 14, 16
10 handelt es sich um elektrische Widerstandselemente, die jeweils mit einem Kabel verbunden sind, das aus der Messzelle 2, 4 heraus durch das um diese herum angeordneten Gasvolumen 6, 8 zu einer außerhalb der Vorrichtung 1 befindlichen Steuereinheit 18 führt. Die Steuereinheit 18 regelt sowohl die Beheizung als auch die Erfassung der Temperatur des Inneren der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 jeweils getrennt von-
15 einander mittels der elektrischen Widerstandselemente 14, 16.

Sämtliche in Fig. 1 gezeigten Bauelemente der Vorrichtung 1 zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen, abgesehen von der Steuereinheit 18, befinden sich im Inneren eines isolierten, thermostatisierten Gefäßes 28, das die in seinem Inneren angeordneten Bauelemente der Vorrichtung 1 gegenüber der Umgebung thermisch isoliert.
20

Das Gefäß 28 kann zum Beispiel eine evakuiertes Vakuumgehäuse, ein flüssigkeitsgefülltes Gefäß, das mittels eines intern oder extern angeordneten Thermostaten geregelt temperiert wird, oder ein geeignetes Thermoisulationsgefäß sein.
25

Zur Durchführung einer kalorimetrischen Vermessung eines Sorptionsvorgangs wird zunächst eine Probe 3 in die Sorptionszelle 2 gefüllt.

Die Probe 3 wird zunächst für die Messung vorbereitet und dabei ggf. vorbehandelt.
30 Dann wird das Volumen der Messzelle 2 und damit ebenfalls das Volumen der Referenzzelle 4 entweder mit einem definierten Gas bei festgelegtem Druck beaufschlagt oder - bevorzugt - evakuiert.

Anschließend erfolgt automatisch eine Kalibrierung. Diese kann bei bekanntem Asynchronitätsfaktor als einfache Kalibrierung erfolgen, bevorzugt ist aber eine Kreuzkalibrierung zur Bestimmung gerätespezifischer Größen, wobei mittels jeweils eines elektrischen Widerstandsheizelementes 14, 16 abwechselnd eine kurzzeitige geregelte Beheizung der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 erfolgt, wodurch jeweils eine Druckdifferenz der Messzellen 2, 4 umgebenden Gasvolumina 6, 8 auftritt, die proportional zur eingebrachten Wärmemenge ist und bei völliger Symmetrie der Vorrichtung für beiden Messzellen 2, 4 einen identischen Proportionalitätsfaktor aufweist. Ist die Vorrichtung 1 nicht vollkommen symmetrisch, was zum einen apparativ bedingte Gründe basierend auf dem generellen Aufbau der Vorrichtung 1 haben kann, aber auch in spezifischen Parametern der jeweiligen Messung, zum Beispiel durch Unterschiede in der Wärmekapazität des Inhalts beider Messzellen 2, 4, begründet sein kann, so kann mittels der Kreuzkalibrierung automatisch ein Korrekturfaktor berechnet werden, der bei der späteren Auswertung des Messsignals berücksichtigt wird.

15

Anschließend wird ein Sorptionsgas, dessen Sorption auf die Probe 3 kalorimetrisch untersucht werden soll, in die Sorptionszelle 2 und in eine mit dieser verbundene Referenzzelle 4 geleitet, so dass sich in der Sorptionszelle 2 eine Sorptionsreaktion mit der Probe 3 ergibt, worauf eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs durchgeführt wird. Gegebenenfalls wird zu Beginn oder während der kalorimetrischen Messung eine weitere Kreuzkalibrierung gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren durchgeführt

20

Wird während der Messung in der Sorptionszelle 2 nun in Folge einer Sorption an die Probe 3 Wärme frei, so fließt diese in ein die Sorptionszelle 2 umgebendes Mess-Gasvolumen 6, wohingegen in der Referenzzelle 4 es zu keiner Sorption des Sorptionsgases kommt und folglich auch zu keinem sorptionsbedingten Wärmefluss in ein die Referenzzelle 4 umgebende Referenz-Gasvolumen 8. Der zusätzliche Wärmefluss in das Mess-Gasvolumen 6 führt zu einer vorübergehenden Erwärmung des Gases darin und damit zu einer Druckerhöhung, die im zeitlichen Verlauf zunächst steil ansteigt und danach langsam wieder abfällt bis schließlich das thermische Gleichgewicht im Gesamtsystem wieder erreicht ist und keine Druckdifferenz beider Gasvolumina 6, 8 mehr registriert wird. Im Referenz-Gasvolumen 8 kommt es während des gesamten Prozesses zu keiner Druckerhöhung aufgrund des Sorptionsvorgangs. Die Druckerhöhung im Mess-

30

Gasvolumen 6 wird mittels des Differenzdrucksensors 12 im Vergleich zum Druck im Referenz-Gasvolumen 8 gemessen. Die so ermittelte Druckdifferenz ist proportional zu der freiwerdenden Wärme während des Sorptionsvorgangs. Da sämtliche der Sorption nicht zugrunde liegenden Wärmeflüsse und Atmosphärenveränderungen nicht nur in der Sorptionszelle 2, sondern auch in der Referenzzelle 8 auftreten, sind solche Effekte bei dem auf dem Differenzdruck beider Zellen basierenden Verfahren intrinsisch vom erhaltenen Ergebnis ausgenommen.

Die Messung der Wärmemenge erfolgt anhand der Beobachtung des Peaks des sich ergebenden zeitlichen Verlaufs des Differenzdrucks, unter Verwendung der vorherigen oder nachträglichen Kalibrierung, aus der der Zusammenhang zwischen Differenzdruck und Wärmeeintrag bekannt ist. Dabei können während der kalorimetrischen Vermessung wiederholt oder kontinuierlich in-situ Kalibrierungen vorgenommen werden, wobei mittels einem der elektrischen Widerstandsheizelemente 14, 16 entweder in der Sorptionszelle 2 oder in der Referenzzelle 4 ein kurzzeitiger geregelter Wärmeeintrag erfolgt, wodurch eine zusätzliche Druckdifferenz zwischen den die Messzellen 2, 4 umgebenden Gasvolumina 6, 8 beobachtet werden kann, die proportional zur eingebrachten Wärmemenge ist, wodurch die aufgezeichnete Druckerhöhung nach der Messung direkt in eine absolute Wärmemenge umgerechnet werden kann.

Besonders bevorzugt ist eine mehrschrittige Messung mit aufeinanderfolgenden Messschritten bei jeweils schrittweise ansteigendem Druck des Sorptionsgases. Hierbei werden zunächst die Messzelle und die Referenzzelle evakuiert und dann eine erste Kalibrierung als Kreuzkalibrierung oder einfache Kalibrierung durchgeführt. Anschließend wird das Sorptionsgas in die Messzellen 2, 4, auf einem definierten, niedrigen Druckniveau eingelassen und die beschriebene kalorimetrische Messung durch Beobachtung der Druckdifferenz durchgeführt. Wird nun abgewartet, bis sich nach Abklingen des anfänglichen Peaks wieder ein thermisch stabiler Zustand einstellt, so kann anschließend in diesem stabilen Zustand eine erneute in-situ Kalibrierung erfolgen. Die Besonderheit besteht dann darin, dass die Kalibrierung bei den exakten Messbedingungen möglich ist und so Fehlereinflüsse wie bspw. sich ändernde Wärmekapazitäten in der Kalibrierung berücksichtigt sind.

Anschließend wird in einem weiteren Messschritt weiteres Sorptionsgas zugeführt und die Messung auf einem zweiten, höheren Druckniveau wiederholt, inklusive der anschließenden Kalibrierung. Eine Fortführung mit weiteren Messschritten bei jeweils ansteigendem Druck ist möglich.

5

In Figur 2 ist eine weitere mögliche Ausführungsform einer Vorrichtung 1 zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen schematisch dargestellt. In den Grundelementen entspricht diese der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform, erweitert diese allerdings um eine Reihe von Bauelementen.

10

Gegenüber der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform ist die Vorrichtung 1 in Fig. 2 ergänzt durch einen Gasspeicherbehälter 30, der im oberen Teil der Vorrichtung 1 mit der Zuleitung mit Absperrventil 20 sowie der Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26 verbunden ist. Der Druck im Inneren des Gasspeicherbehälters 30 ist über den mit diesem über eine Leitung verbundenen Präzisionsdruckaufnehmer 22 messbar.

15

Direkt an dem Gasspeicherbehälter 30 angeordnet befindet sich ein absperrbarer Zugang 32 mittels dem der Gasspeicherbehälter 30 sowohl evakuiert als auch befüllt werden kann. Der Gasspeicherbehälter kann sowohl über die Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26 mit Referenzgas als auch über die Zuleitung mit Absperrventil 20 mit Sorptionsgas befüllt werden.

20

Sowohl die Leitung von dem Gasspeicherbehälter 30 zu der Sorptionszelle 2 als auch die Leitung von dem Gasspeicherbehälter 30 zu dem Mess-Gasvolumen 6 und dem Referenz-Gasvolumen 8 sind über Ventile absperrbar, wobei im zweiten Fall die Ventile Teil der absperrbaren Leitung 24 sind.

25

Der Gasspeicherbehälter 30 stellt in dieser Ausführungsform der Erfindung ein zentrales Bauteil dar mit dem alle drei Einlassvorrichtungen, die Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26, die Zuleitung mit Absperrventil 20 und der absperrbarer Zugang 32, verbunden sind.

30

Weiterhin besitzt das in Fig. 2 gezeigte Ausführungsbeispiel eine Temperaturmessvor-

richtung 34 im Inneren des adiabatischen Gefäßes 28 zur Erfassung der Temperatur eines darin befindlichen flüssigen oder gasförmigen Mediums.

5 Des Weiteren ist im Ausführungsbeispiel der Vorrichtung 1 in Fig. 2 mit jedem der beiden Heizelemente 14, 16, die im Inneren der Sorptionszelle 2 und der Referenzzelle 4 angeordnet sind, je eine Temperaturmessvorrichtung 36, 38 verbunden zur direkten Erfassung und Wiedergabe der Temperatur während des Messvorgangs.

10 In Figur 3 ist eine dritte Ausführungsform der Erfindung dargestellt. In der nachfolgenden Beschreibung wird nur auf die Unterschiede zu der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform der Vorrichtung 1 eingegangen.

15 Die hier dargestellte Vorrichtung 1 zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen weist einen Gasspeicherbehälter 30 auf, der gegenüber dem Rest der Vorrichtung 1 mittels einer Leitung mit einem Ventil absperrbar verbunden ist. An dem Gasspeicherbehälter 30 angeordnet befinden sich eine Druckmessvorrichtung 40 und eine Temperaturmessvorrichtung 42 des Gasspeicherbehälters.

20 Über eine Leitung sind absperrbar mit dem Gasspeicherbehälter 30 die Zuleitung mit Absperrventil 20, die Vorrichtung zur Befüllung mit Referenzgas 26 und der absperrbare Zugang 32 verbunden. Ausgehend von dieser Leitung führen zwei weitere absperrbare Leitungen zu der Sorptionszelle 2 und zu dem Mess-Gasvolumen 6 sowie zu dem Referenz-Gasvolumen 8.

25 Ein weiterer Unterschied zu den zuvor dargestellten Ausführungsformen bildet der Umfang des adiabatischen Gefäßes 28. Dieses umschließt in dieser Ausführungsform der Erfindung nicht mehr die gesamte Vorrichtung 1, sondern nur noch die Sorptionszelle 2 mit dem diese umgebenden Mess-Gasvolumen 6 sowie die Referenzzelle 4 mit dem diese umschließenden Referenz-Gasvolumen 8. Die Gasverbindung 10 zwischen den Gasvolumina 6, 8, der Differenzdruck-Sensor 12, der Präzisionsdruckaufnehmer 22 und die absperrbare Leitung 24,
30 sowie der Gasspeicherbehälter 30 befinden sich außerhalb des adiabatischen Gefäßes 28.

Ansprüche

- 5 1. Vorrichtung zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen mit
- einer Sorptionszelle (2) zur Aufnahme einer Probe (3), wobei die Sorptionszelle (2) ein Volumen zur Füllung mit einem Sorptionsgas aufweist,
 - einer Referenzzelle (4) zur Füllung mit dem Sorptionsgas,
 - ein Mess-Gasvolumen (6), das um die Sorptionszelle (2) herum angeordnet ist zur Aufnahme eines Referenzgases
 - 10 – und ein ebenfalls zur Aufnahme des Referenzgases vorgesehenes Referenz-Gasvolumen (8), wobei das Referenz-Gasvolumen (8) um die Referenzzelle (4) herum angeordnet ist,
 - wobei eine Gasverbindung (10) zwischen der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) vorgesehen ist, um Sorptionsgas in die Sorptionszelle und die Referenzzelle zu leiten, so dass sich in der Sorptionszelle eine Sorptionsreaktion mit der Probe (3) ergibt,
 - 15 – und wobei eine Vorrichtung zur Differenzdruck-Messung (12) zwischen dem Mess-Gasvolumen (6) und dem Referenz-Gasvolumen (8) vorgesehen ist, um aus einer Volumenänderung des Referenzgases im Mess-Gasvolumen (6) eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs an
 - 20 der Probe (3) in der Sorptionszelle (2) durchzuführen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 – je ein Heizelement (14, 16) vorgesehen ist, das jeweils einen Wirkungsbereich im Inneren der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) hat.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Heizelement (14, 16) mittels einer Steuereinheit (18) für die Sorptionszelle (2) und die Referenzzelle (4) getrennt voneinander regelbar ist.
 - 30
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass

- das Heizelement (14, 16) zur Erfassung der Temperatur jeweils des Inneren der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) verwendbar ist.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 – das Heizelement (14, 16) je ein elektrisches Widerstandselement in der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) umfasst.
6. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 – die Steuereinheit (18) zur Durchführung einer Kalibrierung vorgesehen ist,
- die mittels einer abwechselnden oder zeitgleichen kurzzeitigen geregelten Beheizung der Sorptionszelle (2) und/oder der Referenzzelle (4) mit Hilfe des jeweiligen Heizelementes (14, 16) erfolgt.
- 15 7. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Referenzzelle (4) von im Wesentlichen gleicher Geometrie wie die Sorptionszelle (2) ist.
- 20 8. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- für die Sorptionszelle (2) und/oder die Referenzzelle (4) eine absperrbare Einlassvorrichtung (20) zur Befüllung vorgesehen ist.
- 25 9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, gekennzeichnet durch
- eine Vorrichtung zur Messung des Sorptionsgas-Druckes (22) vorgesehen ist.
- 30 10. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Referenz-Gasvolumen (8) von im Wesentlichen gleicher Geometrie wie das Mess-Gasvolumen (6) ist.

11. Vorrichtung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 – eine absperrbare Leitung (24) zur Verbindung des Inneren des Mess-Gasvolumens (6) und des Referenz-Gasvolumens (8) vorgesehen ist zum Herstellen eines Druckausgleichs.
12. Verfahren zur kalorimetrischen Vermessung von Sorptionsvorgängen bei dem
- 10 – zunächst eine Probe (3) in eine Sorptionszelle (2) gefüllt wird,
- anschließend ein Sorptionsgas in die Sorptionszelle (2) und eine mit dieser verbundene Referenzzelle (4) geleitet wird, so dass sich in der Sorptionszelle (2) eine Sorptionsreaktion mit der Probe (3) ergibt,
- worauf eine kalorimetrische Messung des Sorptionsvorgangs durchgeführt wird, wobei die Druckdifferenz zweier jeweils die Sorptionszelle (2)
- 15 und die Referenzzelle (4) umgebender Gasvolumina (6, 8) gemessen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 – simultan eine Sorptionsisotherme mittels einer in der Apparatur befindlichen Vorrichtung zur Messung des Sorptionsgas-Druckes (22) oder einer extern angebrachten Messvorrichtung gemessen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 – vor oder während der kalorimetrischen Messung eine Kreuzkalibrierung zur Bestimmung gerätespezifischer Größen erfolgt, wobei
- mittels eines Heizelementes (14, 16) abwechselnd eine kurzzeitigen geregelten Beheizung der Sorptionszelle (2) und der Referenzzelle (4) durchgeführt wird,
- wodurch jeweils eine Druckdifferenz der Referenz-Gasvolumen (6, 8) auftritt, die proportional zur eingebrachten Wärmemenge ist.
- 30

15. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- während der kalorimetrischen Vermessung einmalig, wiederholt oder kontinuierlich in-situ Kalibrierungen vorgenommen werden, wobei
 - entweder mittels eines Heizelementes (14, 16) in der Sorptionszelle (2) oder der Referenzzelle (4) eine kurzzeitigen geregelten Beheizung erfolgt, wodurch eine zusätzliche Druckdifferenz zwischen den Gasvolumina (6, 8) beobachtet wird, die proportional zur eingebrachten elektrischen Wärmemenge ist oder
 - mittels des Heizelementes (14, 16) zeitgleich in die Sorptionszelle (2) und in die Referenzzelle (4) ein kurzzeitiger geregelter gleichgroßer Wärme- eintrag erfolgt.

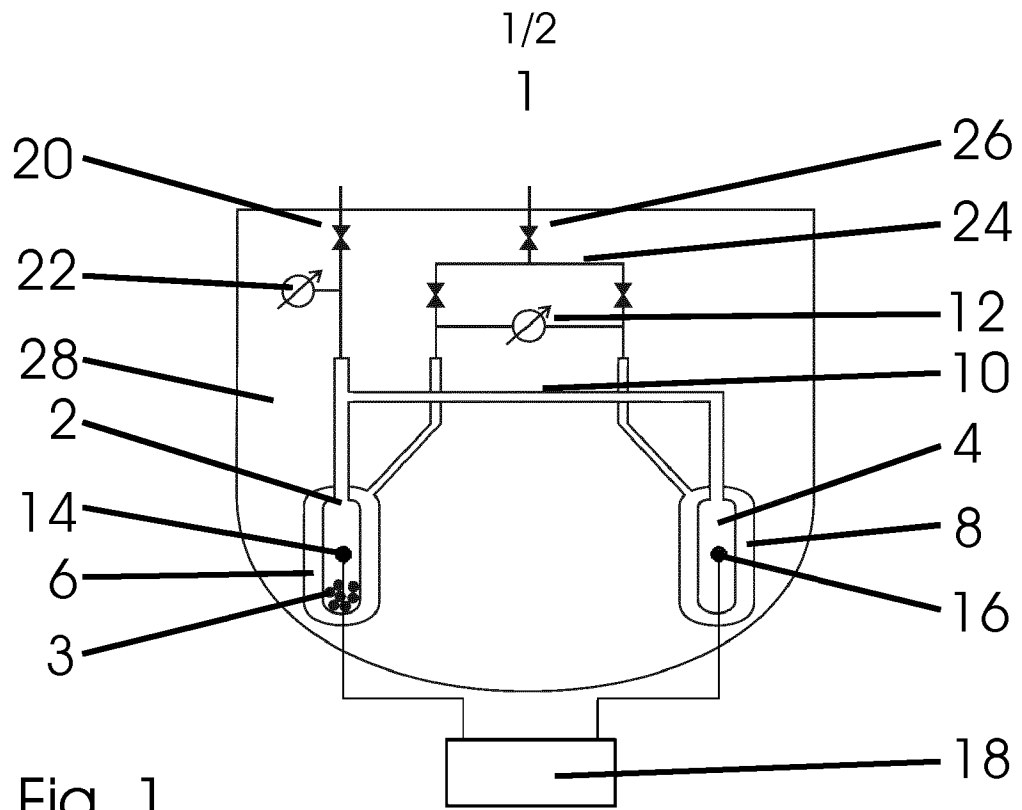


Fig. 1

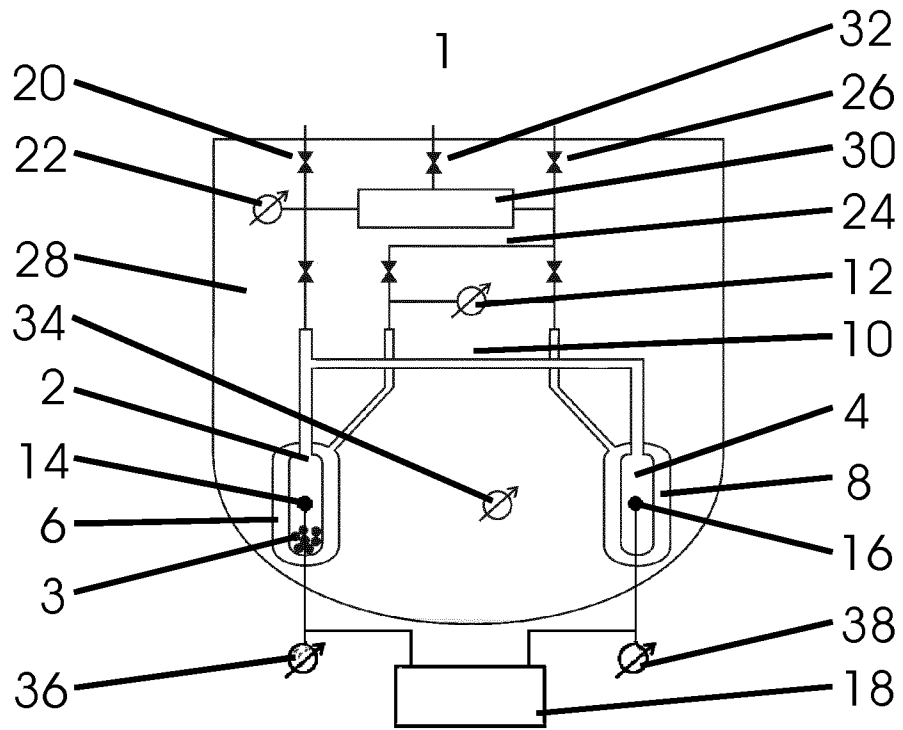


Fig. 2

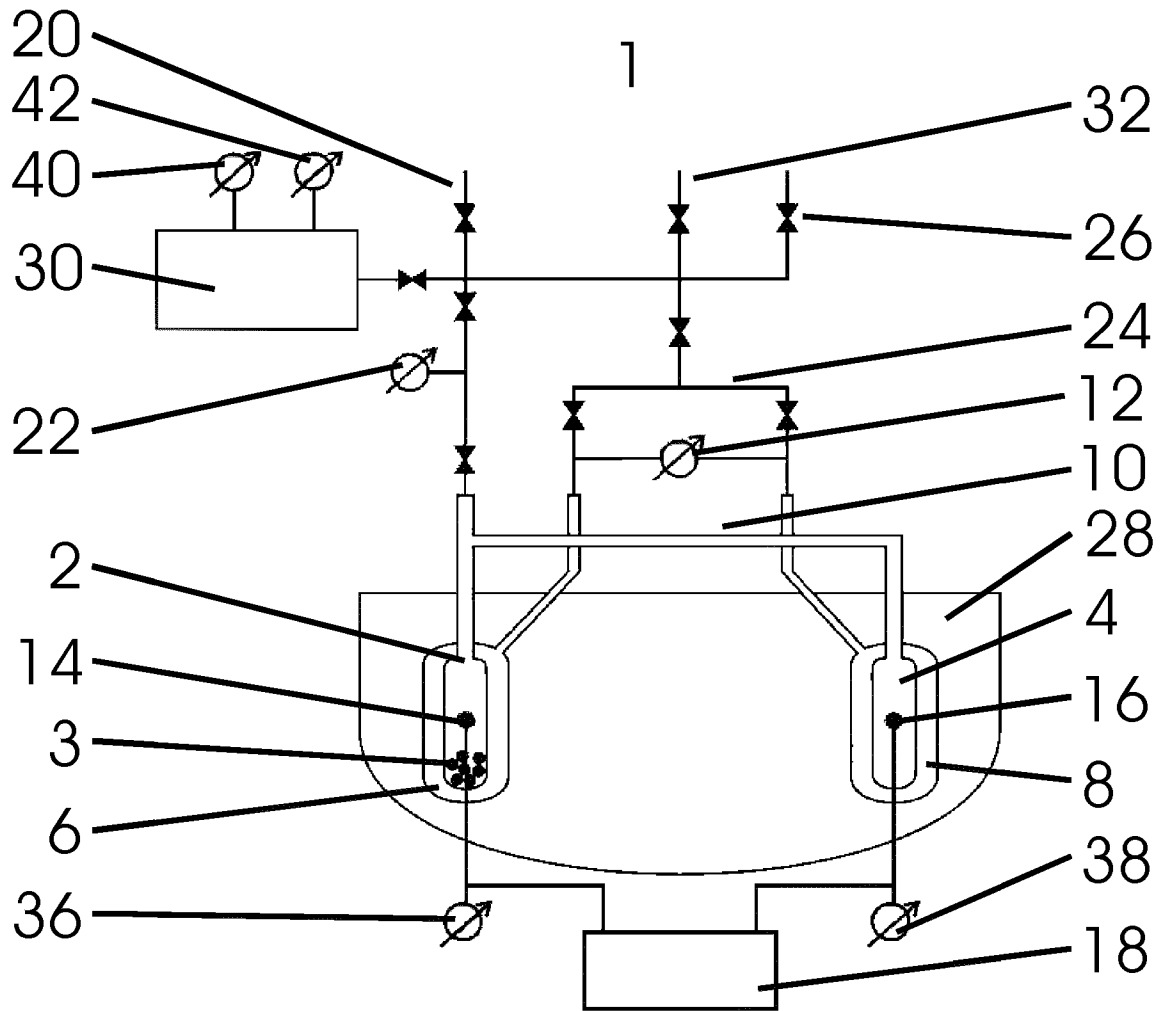


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. G01N25/48
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 G01N
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 200 11 022 U1 (LENTZ HARRO [DE]) 21 December 2000 (2000-12-21) page 3; figure 2	1-15
A	----- US 4 761 078 A (FARRIS RICHARD J [US] ET AL) 2 August 1988 (1988-08-02) column 1, line 55 - column 2, line 10; figure 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 May 2013	Date of mailing of the international search report 22/05/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wilhelm, Jörg
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052998

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 20011022	U1	21-12-2000	NONE

US 4761078	A	02-08-1988	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N25/48 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 200 11 022 U1 (LENTZ HARRO [DE]) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Seite 3; Abbildung 2 -----	1-15
A	US 4 761 078 A (FARRIS RICHARD J [US] ET AL) 2. August 1988 (1988-08-02) Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 10; Abbildung 1 -----	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Mai 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22/05/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wilhelm, Jörg

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 20011022	U1	21-12-2000	KEINE

US 4761078	A	02-08-1988	KEINE
