

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.10.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.04.93 Bulletin 93/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - C.N.R.S.
(Etablissement Public) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Rouquerol Jean et Davy Loïc Joseph.

⑦3 Titulaire(s) :

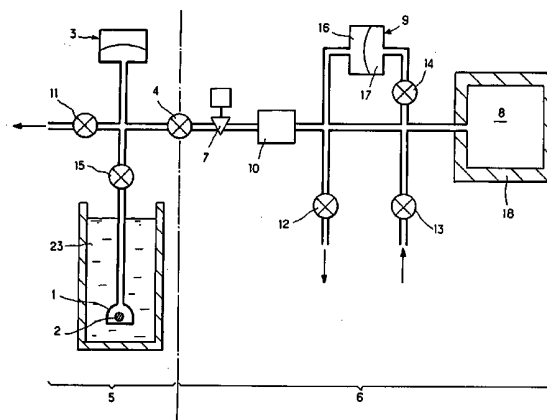
⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Dispositif et procédé de mesure intégrale et continue d'adsorption et de désorption gazeuse.

⑤7 Le secteur technique de l'invention est celui de la fabrication de matériel de mesure de volumétrie gazeuse.

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de mesure intégrale et continue d'adsorption et de désorption gazeuse d'un échantillon de matériau (2) comportant deux circuits (5, 6), dont l'un peut recevoir ledit échantillon (2), comprend au moins un capteur de pression (3) et communique par une vanne de fuite (7) avec l'autre circuit (6) qui comprend un capteur de pression (9).

Ledit circuit (6) comprend, en outre, un réservoir (8) et une vanne (4) située entre la vanne de fuite (7) et ledit circuit (5), délimitant ainsi les deux dits circuits (5, 6). Leurs volumes sont étalonnés et les capteurs de pression (3, 9) permettent la mesure simultanée et en continu des pressions dans les deux circuits (5, 6). Ladite vanne de fuite (7) est une vanne assurant un faible débit tel que de quelques mm³/h jusqu'à plusieurs cm³/h compatible avec le maintien de pression de quasi équilibre dans le circuit (5) au-dessus de l'échantillon, avec des variations de débit possibles en cours d'opération, pouvant aller jusqu'à 50% de la valeur souhaitée.



Dispositif et procédé de mesure intégrale et continue d'adsorption et de désorption gazeuse.

DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet des dispositifs et des procédés de mesure intégrale et continue d'adsorption et de désorption gazeuse.

 Le domaine technique de l'invention est celui de la fabrication de matériel de mesure de volumétrie gazeuse.

10 Une application de l'invention est la détermination de l'aire spécifique d'un adsorbant par l'introduction continue de gaz adsorbable avec une grande précision et une bonne résolution.

 Dans la demande de brevet 2.635.383 déposé le 12 Août 1988 par le C.N.R.S. sur un dispositif dans le même domaine technique, il est
15 rappelé qu'il est en effet connu que l'adsorption gazeuse (rétention des gaz à la surface) par les solides poreux ou divisés (tels que catalyseurs, adsorbants de purification ou de séparation des gaz ou des liquides, pigments, liants hydrauliques, charges pour caoutchouc ou plastiques, poudres phytosanitaires etc...) est un phénomène très
20 exploité pour caractériser l'état de surface, le degré de division et la porosité de ces solides.

 Les gaz utilisés pour ces caractérisations sont tantôt chimisorbés (en particulier H₂, CO, NH₃, O₂ ainsi que divers hydrocarbures) tantôt physisorbés (en particulier N₂, Ar, Kr, CO₂,
25 H₂O).

 La quantification et l'exploitation du phénomène d'adsorption passe toujours par la détermination des isothermes d'adsorption plus ou moins complète, c'est-à-dire des courbes donnant, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbée à l'équilibre en fonction de la
30 pression de ce gaz au-dessus de l'adsorbant; lorsque le gaz peut donner lieu à une condensation tridimensionnelle à la température de l'expérience, on exprime habituellement la pression d'équilibre par rapport à la pression de vapeur saturante à cette température et on parle de pression relative d'équilibre.

35 On se réfère à la demande de brevet citée ci-dessus qui reprend tout l'état de la technique dans ce domaine, et on peut résumer celui-ci, en rappelant que la détermination de la quantité de gaz adsorbée

par volumétrie gazeuse, utilise deux types de procédures, pour le tracé des isothermes d'adsorption/désorption d'un gaz sur un solide :

- La première, la plus courante, la plus conventionnelle, est la procédure d'introduction discontinue du gaz adsorbable, appelée aussi
5 procédure "point par point". Chaque point de l'isotherme d'adsorption est déterminé en trois étapes :

. mesure de la pression et de la température d'une quantité de gaz introduite dans un volume étalonné,

. détente de ce gaz dans l'ampoule d'adsorption contenant
10 le solide adsorbant et portée à la température souhaitée pour l'adsorption,

. attente de l'équilibre d'adsorption et relevé de la pression finale d'équilibre.

Une connaissance préalable du volume et de la température de
15 l'ampoule d'adsorption et l'application de l'équation des gaz parfaits $pV = nRT$ [qui nous indique que n moles de gaz enfermées dans un volume V (exprimé en m^3) à la température T (exprimée en Kelvin) exercent une pression p (exprimée en Pascals), R étant la constante des gaz (valant $8.32 \text{ Joules K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) permettent d'en déduire la quantité de gaz
20 adsorbée pendant ce processus.

Pour la désorption, il suffit de commencer par vider suffisamment le volume étalonné pour que sa mise en communication avec l'ampoule d'adsorption provoque une désorption.

- La deuxième procédure consiste à introduire puis à extraire le
25 gaz de façon continue, afin d'obtenir une résolution (c'est-à-dire un nombre de points significatifs sur l'isotherme d'adsorption-désorption) plus élevée que par la méthode discontinue. La quantité de gaz introduite ou extraite est alors déterminée à ce jour :

. soit par la mesure simultanée d'un volume variable
30 (délimité par un niveau de mercure variable) et de la pression de quasi-équilibre,

. soit par simple mesure de la durée d'introduction ou d'extraction dans un appareil, où une boucle de régulation (comportant un débitmètre à gaz et une vanne de fuite asservie) permet de
35 maintenir un débit gazeux constant.

Dans la première procédure discontinue, on est limité, d'une part, en résolution par le nombre limité de points de l'isotherme

ainsi déterminée, et d'autre part, en commodité expérimentale et par la lenteur du procédé.

5 Dans la deuxième procédure continue, qui est privilégiée dans les recherches actuelles dans ce domaine, on cherche à éviter ces limitations mais cela a conduit alors à développer des méthodes et des dispositifs avec une introduction lente, continue et constante du gaz adsorbable, dans un volume considéré constant pour atteindre une bonne résolution et une bonne précision.

10 Les dispositifs à volume variable, tel que celui décrit dans la demande de brevet FR. 2.080.194 déposé pour le C.E.A. le 26 Février 1970 voient leur souplesse d'emploi et leur précision limitées par la nécessité de mettre, dès le départ, tout le gaz adsorbable en présence de l'adsorbant (d'où résulte l'impossibilité pratique de déterminer, lors d'une même expérience, une isotherme d'adsorption-désorption englobant à la fois la région de la monocouche nécessaire pour le calcul de l'aire spécifique, et la région de la condensation capillaire nécessaire pour le calcul de la distribution poreuse).

15 Par contre, l'idée d'une adsorption à vitesse très lente, connue et constante, a séduit de nombreux chercheurs depuis plusieurs années, car elle permet de tracer une isotherme d'adsorption de façon continue, avec une grande précision et une infinité de points de quasi-équilibre, et donc d'améliorer les mesures et en particulier d'en déduire l'aire spécifique avec plus de précision; de nombreux essais ont été ainsi réalisés et exposés depuis 1976 pour améliorer
20 cette méthode, la plus intéressante et la plus demandée à ce jour.

Cependant, l'amélioration des mesures obtenues se heurte à la nécessité d'opérer à des débits d'adsorption compris entre 0,03 et 3 mm³ (aux conditions normales de température et de pression : TPN) par seconde afin d'assurer des conditions de quasi-équilibre satisfaisantes : il est en effet difficile d'une part d'obtenir un tel débit et d'autre part de le garder stable pendant la durée d'une expérience (entre 15 min et 15 h) compte tenu des variations de la pression atmosphérique et de l'augmentation de la pression de quasi-équilibre au cours de l'adsorption.

35 Divers moyens sont utilisables, à ce jour, pour assurer ce faible débit constant : vannes de fuite réglables, avec pilotage en fonction des pressions amont et aval, et dites de haute précision

telles que celles qu'on utilise pour l'étalonnage des spectromètres de masse; filtres de poudre métallique frittée; tubes capillaires étirés (de verre ou de métal); diaphragmes percés au laser à un diamètre de l'ordre du micron, mais ne permettant pas des performances de
5 précision, de stabilité de débit et de faible gamme de microdébits, dispositif à écoulement sonique tel que décrit dans la demande de brevet du C.N.R.S. cité précédemment, et qui répond le mieux à cet objectif de faible débit constant de grande précision.

Différents brevets ont en effet été déposés par diverses
10 sociétés et organismes sur des procédés de méthode continue et sur les dispositifs permettant de les mettre en oeuvre, dont par exemple celui de la société OMICRON Technology Corporation, déposé le 09 Septembre 1982 sous le numéro US 4.489.593, et qui reprend même dans ses revendications la méthode générale et certaines méthodes particulières
15 décrites par ailleurs dans d'autres publications et exposant l'état de la technique en la matière : le débit obtenu et revendiqué doit être substantiellement constant à $\pm 0,4\%$ par exemple, et relativement faible, de l'ordre de 0,05 à 0,7 cm³/min, soit 3 à 42 cm³/h, mais sans information sur les dispositifs permettant d'y parvenir.

En ce qui concerne la demande de brevet 2.635.383 déposé par le C.N.R.S. en 1988 et citée ci-dessus, l'objectif était également d'atteindre, et cela a été et est toujours le cas puisque le dispositif décrit et revendiqué est utilisé pour cela, un débit stable, assez faible entre 0,025 et 25 mm³/sec, soit de 0,09 à 90
25 cm³/h, constant à 0,5% de variation maximum, malgré une variation de pression en aval de 0 à 30.000 Pascals.

Ces dispositifs et les procédés de mise en oeuvre de cette procédure continue à faible débit constant, donnent alors de très bons résultats avec une bonne précision et une bonne résolution, celles-ci
30 étant liées à la précision et résolution de la régulation du débit, mais cela demande l'utilisation de matériel spécifique, des contrôles et des étalonnages réguliers, des débitmètres très précis, des contingences expérimentales assez sévères et des modifications d'installations quand on veut mesurer l'adsorption puis la désorption
35 avec le même équipement.

Aussi toujours dans le cadre de cette procédure continue, il est recherché des dispositifs et des procédés qui permettraient de

s'affranchir des conditions ci-dessus, tant dans le choix et le montage de matériel que dans la méthode opératoire.

Le problème posé est ainsi de pouvoir réaliser des mesures intégrales et continues d'adsorption et de désorption gazeuse, en choisissant des conditions optimales de débit, mais sans être limité par des contingences expérimentales, permettant d'utiliser du matériel du commerce et de pouvoir conserver les mêmes installations, tant pour des mesures d'adsorption que de désorption, et en combinant cependant une bonne résolution et une bonne précision.

En effet, la bonne résolution est souhaitable :

- pour une exploitation correcte de la méthode connue BET de mesure de l'aire spécifique (Brunauer, Emmet et Teller suivant la publication J. Amer. Chem. Soc. de 1938/60. pages 309 à 319) selon une série de critères permettant de sélectionner la bonne région de l'isotherme d'adsorption,

- pour l'analyse de la microporosité (pores de largeur inférieure à 2 nm) par une méthode du type de Sing (suivant la publication "Surface Area Determination" de 1970 par D.H. Everett et R.H. Ottewill éditions. Butterworths. London page 25),

- pour la détection de changement d'état de la phase adsorbée donnant lieu à des "sous-marches", parfois délicates à déceler (Journal de Chimie Physique - 1977/74 pages 778 à 782 par MM. Rouquerol et Grillet).

La précision est par ailleurs la qualité recherchée chaque fois qu'il s'agit d'utiliser l'aire spécifique (ou la quantité de CO, ou H₂ ou O₂ chimisorbée par 1g d'échantillon) pour suivre la qualité de fabrication d'un adsorbant ou d'un catalyseur et, à fortiori, pour le mettre au point.

Une solution au problème posé est un procédé, et un dispositif permettant de réaliser ce procédé, de mesures intégrales et continues de l'adsorption gazeuse d'un échantillon de matériau, situé dans une ampoule, maintenu à basse température constante et faisant partie d'un circuit comprenant au moins un capteur de pression et deux dérivations, dont l'une vers l'extérieur comprend une vanne d'isolement, et l'autre communique par une vanne de fuite avec un circuit pouvant alimenter le premier en gaz, et comprenant au moins

une dérivation communiquant vers l'extérieur, isolable par une vanne et un capteur de pression; lequel procédé est tel que :

5 - on isole le circuit comprenant l'échantillon, du circuit d'alimentation comprenant un réservoir, par une vanne de communication située entre la vanne de fuite et ledit circuit comprenant l'échantillon;

10 - on mesure avec précision le volume de ce circuit situé d'un côté de la vanne de communication, et on étalonne celui du circuit situé de l'autre côté de cette vanne et comprenant le réservoir, toutes les vannes d'isolement vers l'extérieur étant fermées;

15 - on remplit le circuit d'alimentation et son réservoir, à travers la vanne alors ouverte d'isolement de la dérivation communiquant vers l'extérieur et qui est ensuite refermée, d'une quantité de gaz correspondant à la mesure souhaitée et à une pression donnée telle, que si ce gaz était détendu dans l'ensemble des circuits réunis à la même pression, on obtiendrait une pression supérieure à celle souhaitée en fin d'opération de mesure;

20 - on établit le vide dans le circuit contenant l'échantillon au travers de la vanne d'isolement alors ouverte de la dérivation communiquant vers l'extérieur, et qui est ensuite refermée;

 - on ouvre la vanne de communication entre les deux circuits et on règle la vanne de fuite pour obtenir un débit de gaz faible, compatible avec un état de quasi équilibre de l'échantillon en présence du gaz;

25 - on note en continu et en même temps les valeurs des pressions dans les deux circuits jusqu'à ce que celle obtenue dans le circuit de l'échantillon atteigne une valeur donnée, en général celle de la vapeur saturante du gaz à la température de l'ampoule;

30 - connaissant la valeur exacte du volume d'alimentation ainsi que sa température, on en déduit, pour tout instant de l'expérience, la quantité de gaz échappée de ce circuit, en fonction de sa température, et passée dans le circuit contenant l'échantillon pendant cette période et on peut alors tracer la courbe de l'isotherme d'adsorption du gaz par ledit matériau, après correction de cette dite
35 quantité de gaz transférée, compte tenu de la variation de celle présente dans le circuit au-dessus de l'échantillon.

Une autre solution au problème posé, dans le domaine de la désorption gazeuse, est également un procédé, et un dispositif permettant de réaliser ce procédé, de désorption gazeuse d'un échantillon de matériau situé dans une ampoule, maintenue à basse température constante et faisant partie d'un circuit comprenant au moins un capteur de pression et une dérivation communiquant par une vanne de fuite avec un autre circuit dans lequel peut être établi le vide grâce à une dérivation communiquant vers l'extérieur et isolable par une vanne, et comprenant un capteur de pression; lequel procédé est tel que :

- à partir d'une situation d'équilibre d'un gaz introduit à une pression donnée dans le circuit contenant l'échantillon, en général celle de la vapeur saturant de ce gaz à la température de l'ampoule, et correspondant à une saturation par ledit gaz du matériau, on isole les deux circuits l'un de l'autre par une vanne de communication située entre la vanne de fuite et ledit circuit contenant l'échantillon;

- on mesure avec précision le volume du circuit comprenant l'échantillon et situé d'un côté de la vanne de communication, et on étalonne celui du circuit situé de l'autre côté de cette vanne et comprenant un réservoir, l'ensemble des vannes d'isolement vers l'extérieur étant fermé;

- on établit le vide dans le circuit comprenant le réservoir à travers la vanne alors ouverte de la dérivation communiquant vers l'extérieur, et qui est ensuite refermée;

- on ouvre la vanne de communication entre les deux circuits et on note en continu et en même temps les valeurs de pression dans les deux circuits jusqu'à ce que celle obtenue dans le circuit de l'échantillon atteigne une valeur donnée, en général celle d'équilibre entre les deux circuits ;

- connaissant la valeur exacte du volume du circuit contenant le réservoir ainsi que sa température, on en déduit, pour tout instant de l'expérience, la quantité de gaz en fonction de sa température, transférée dans ce circuit depuis le circuit contenant l'échantillon pendant cette période, et on peut alors tracer la courbe de l'isotherme de désorption du gaz par ledit matériau, après correction

de cette dite quantité de gaz transféré compte tenu de la variation de celle restant présente dans le circuit de l'échantillon.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé et du dispositif correspondant, de mesures intégrales et continues
5 d'adsorption gazeuse tel que défini ci-dessus et, après établissement du vide dans le circuit contenant l'échantillon dans ladite ampoule :

- on isole par une autre vanne celle-ci du reste de ce circuit;
- avant de refermer la vanne d'isolement de la dérivation communiquant vers l'extérieur, on ouvre la vanne de communication avec
10 l'autre circuit jusqu'à obtenir une stabilité à une valeur donnée, de basse pression de gaz dans le circuit contenant l'échantillon en réglant la vanne de fuite en conséquence;

- on ferme alors cette vanne d'isolement vers l'extérieur le plus simultanément possible en même temps que l'on ouvre celle de
15 communication avec l'ampoule.

Dans un autre mode de réalisation particulier commun à la fois aux procédés de mesures intégrales et continues d'adsorption mais également à ceux de désorption gazeuse, on mesure la pression dans le circuit qui est dit d'alimentation dans les premiers procédés ou de
20 vide dans les seconds, grâce à un capteur de pression différentielle, dont une chambre communique en permanence avec ledit circuit, et l'autre à travers une vanne, et on ferme celle-ci avant le début de chaque opération afin de conserver la pression absolue initiale comme pression de référence et d'éliminer ainsi les erreurs possibles de
25 mesures de cette pression, seule la variation de celle-ci étant nécessaire.

Quels que soient les procédés d'adsorption et de désorption gazeuse définis ci-dessus suivant l'invention, et tels que décrits ci-après, il peut être, et même doit être réalisé dans le cadre des
30 objectifs de l'invention, des dispositifs identiques pour les deux types de procédés, d'adsorption ou de désorption, les éléments nécessaires essentiels étant connus, et les deux procédés étant nécessaires et complémentaires pour la connaissance des caractéristiques d'un échantillon de matériau.

35 Le résultat est de nouveaux procédés et dispositifs de mesures intégrales et continues d'adsorption et de désorption gazeuse.

Ces dispositifs et procédés répondent en effet aux divers inconvénients cités précédemment, et apportent même des avantages supplémentaires.

5 En effet, les procédés et les dispositifs suivant l'invention conservent l'intérêt d'un tracé continu de l'isotherme, mais ils utilisent un volume constant avec la mesure de la pression amont dans le circuit d'alimentation ou de vide, permettant la mesure intégrale de la quantité adsorbée ou désorbée, avec la méthode de quasi équilibre (pour éviter l'imprécision apportée par un volume variable)
10 et ne nécessitent pas un débit gazeux constant (pour éviter de lier la précision de la mesure à celle de la régulation du débit).

Ces procédés et dispositifs suivant l'invention associent également la haute résolution de la procédure d'adsorption et de désorption en quasi-équilibre (introduction ou extraction du gaz de
15 façon lente et continue) avec la précision d'une méthode intégrale à volumes constants. En effet, tous les volumes du circuit d'alimentation ou de vide sont étalonnés et constants : seule la vanne de fuite et le capteur de pression différentiel présentent un très faible "volume de respiration" ne dépassant pas habituellement 1/100
20 de cm^3 et sont tout à fait calculables en fonction de la position de la vanne de fuite et de la valeur de la pression différentielle mesurée.

Par ailleurs et de plus, l'automatisation du dispositif est facile. Il suffit de pouvoir télécommander toutes les vannes
25 d'isolement, que l'on choisira alors de préférence soit à commande pneumatique, soit à commande électromagnétique bi-stable, pour éviter l'échauffement dû à un solénoïde alimenté en permanence par exemple, et d'asservir la vanne de fuite au signal fourni par un débitmètre à gaz, monté en option, en série avec la vanne de fuite.

30 Ce débitmètre à gaz peut être commodément soit un débitmètre à déséquilibre thermique du commerce (gamme de débit souhaitable de 0 à $10 \text{ cm}^3/\text{h}$), soit un débitmètre mesurant une chute de pression à travers une constriction.

Un intérêt majeur du dispositif est que cette régulation du
35 débit gazeux peut être très grossière et approximative (par exemple, + ou - 20% de la valeur choisie) parce que la précision de la mesure n'en dépend pas. Il en résulte qu'on peut choisir des débits même très

inférieures à 1 cm³ de gaz à l'heure (conditions normales de température et de pression), ce qui permet, en particulier pour les adsorbants microporeux (pores de largeur inférieure à 2 nm) qui sont d'un très grand intérêt industriel (notamment pour la séparation des gaz et la catalyse), de vérifier, par une lenteur suffisante, que les conditions de quasi-équilibre sont effectivement remplies.

Un procédé et un dispositif, basés sur l'obtention d'un débit gazeux constant à l'aide d'une vanne de fuite et d'un débitmètre à gaz (comme le dispositif de Pieters et al. décrit dans le brevet U.S. No. 4.489.593 du 25 Décembre 1984) est, par principe même, pour un matériel donné, confiné à des débits beaucoup plus élevés.

Dans les demandes de brevets telle que celle déposée par le présent titulaire en 1988 et citée précédemment, il est indiqué des débits gazeux constants pour des valeurs inférieures au cm³ de gaz à l'heure, et cela nécessite justement l'utilisation de vannes de fuite très spécifiques ayant fait l'objet de ce brevet, car les vannes du commerce connues ne permettent pas de conserver un débit constant de faible valeur.

La présente invention permet de s'affranchir de l'utilisation de ce type de matériel spécifique.

Le dispositif suivant l'invention est également plus précis qu'un dispositif à volume continûment variable (comme celui décrit dans la demande de brevet du C.E.A. de MM. Hervé et al. déjà cité), car l'étalonnage du volume du réservoir (même s'il est constitué de plusieurs compartiments, pour permettre l'étude d'adsorbants de capacité variable) peut être effectué, une fois pour toutes, avec une très grande précision (en particulier par pesée après remplissage avec de l'eau distillée).

Les dispositifs et les procédés suivant la présente invention sont enfin plus précis qu'un dispositif de volumétrie d'adsorption discontinue conventionnel utilisant un doseur de gaz. En effet, avec cette procédure conventionnelle, la mesure de chaque dose est indépendante des autres et les erreurs sont cumulatives; il y a donc une incompatibilité directe entre le nombre de points expérimentaux et la précision des derniers points de la branche de désorption de l'isotherme.

Le point auquel la branche de désorption rejoint la courbe d'adsorption est donc affecté d'une imprécision inévitable soit en ordonnée (imprécision sur la quantité adsorbée, par suite d'un trop grand nombre de points expérimentaux) soit en abscisses (imprécision sur la pression à laquelle se situe ce point de jonction, par suite d'un nombre insuffisant de points expérimentaux et d'un "pas" trop grand en pression entre deux points successifs).

En résumé, le procédé et le dispositif suivant la présente invention :

10 - est plus facile à réaliser que ceux connus à ce jour, car il est beaucoup moins exigeant sur le plan de la régulation du débit gazeux;

15 - permet une meilleure application de la méthode de quasi-équilibre, car il permet de descendre, si nécessaire, à des débits plus faibles (étant donné qu'une régulation à $\pm 20\%$ près convient encore très bien);

20 - conduit, grâce à la mesure intégrale sur des volumes constants, à une précision supérieure ou tout au moins égale pour les meilleures à celle qu'on peut espérer atteindre, aussi bien avec les dispositifs à débit constant (où la précision de mesure de la quantité adsorbée dépend directement de la précision de la régulation en débit) qu'avec ceux à volume variable;

25 - permet, à la différence de ces derniers systèmes de tracer sans difficulté la première partie de l'isotherme d'adsorption, par exemple avec de l'azote, notamment celle qui, pour des pressions relatives comprises entre $p/p_0 = 0,001$ et $p/p_0 = 0,1$ permet d'étudier la microporosité et d'appliquer dans de bonnes conditions la méthode BET de mesure de l'aire spécifique.

30 En effet, dans les dispositifs à volume variable (que ce soit de façon continue, comme dans l'appareil de MM. HERVE et al, déjà cités, ou discontinue, comme dans les appareils de laboratoire à burettes de mercure graduées ou à boules), l'échantillon se trouve dès le début de l'expérience en équilibre avec tout le volume de gaz adsorbable, à une pression suffisante pour que la compression prévue dans l'appareil permette, malgré l'adsorption, d'atteindre la pression de saturation p_0 (c'est-à-dire par exemple 1 bar lorsqu'on adsorbe de l'azote à 77K). Pour un taux de compression, déjà élevé, de 20, le premier point

d'équilibre est obtenu pour une pression relative p/p_0 habituellement supérieure à 0,1, c'est-à-dire au-dessus de la région intéressante dont nous venons de parler.

On pourrait citer d'autres avantages de la présente invention, mais ceux cités ci-dessus en montrent déjà suffisamment pour en démontrer la nouveauté et l'intérêt.

La description et les figures ci-après représentent un exemple de réalisation de l'invention, mais n'ont aucun caractère limitatif : d'autres réalisations sont possibles dans le cadre de la portée et de l'étendue de l'invention.

La figure 1 est un schéma de montage d'un dispositif suivant l'invention, permettant de réaliser également les procédés suivant l'invention.

La figure 2 est un exemple de courbe de mesure relevée directement sur les capteurs de pression conformément aux procédés de l'invention.

La figure 1 est un schéma de montage d'un dispositif de mesures intégrales et continues, tant utilisable pour les procédés d'adsorption que pour ceux de désorption gazeuse d'un échantillon de matériau 2, et permettant d'effectuer les procédés tels que définis précédemment.

Le dispositif comporte ainsi deux circuits 5, 6, dont l'un comprend une ampoule 1 maintenue à basse température, par exemple dans de l'azote liquide 23 et pouvant recevoir ledit échantillon 2 et l'autre circuit 6 est dit, d'alimentation en gaz ou de vide pour le premier circuit 5 suivant le procédé considéré.

Celui-ci comprend au moins un capteur de pression 3 et deux dérivations dont l'une communiquant vers l'extérieur, comporte une vanne 11 d'isolement, et l'autre communique par une vanne de fuite 7 avec l'autre circuit 6, qui comprend au moins également une dérivation communiquant vers l'extérieur, et isolable, par une vanne 13 d'alimentation en gaz, et un capteur de pression 9; ce circuit 6 également peut comporter une autre dérivation communiquant vers l'extérieur et isolable par une autre vanne 12 pour pouvoir créer le vide dans ledit circuit.

Ledit dispositif suivant l'invention comprend en outre, et essentiellement, un réservoir 8 faisant partie du circuit 6

d'alimentation ou de vide, lequel réservoir 8 est de préférence thermostaté dans un volume thermiquement isolé 18, de façon à pouvoir le maintenir à des températures constantes connues, une vanne 4 de communication située entre la vanne de fuite 7 et ledit circuit 5, 5 délimitant ainsi les deux dits circuits 5, 6, dont les volumes compris entre toutes les vannes d'isolement vers l'extérieur telles que définies ci-dessus et une fois fermées, sont étalonnés et constants.

Les capteurs de pression 3, 9 sont choisis tel qu'ils permettent la mesure simultanée et en continu des pressions de gaz dans les deux 10 circuits respectifs 5, 6 et ladite vanne de fuite 7 est une vanne du commerce connue, assurant un faible débit de gaz, tel que de quelques mm³/h jusqu'à plusieurs cm³/h, compatible avec le maintien de pression de quasi-équilibre dans le circuit 5 au-dessus de l'échantillon, c'est-à-dire dans un état de quasi équilibre de l'échantillon en 15 présence du gaz, 21 mais avec des variations de débit possibles en cours d'opération, pouvant aller jusqu'à 50% de la valeur souhaitée.

Cette vanne de fuite 7 peut être manuelle, avec éventuellement une possibilité de la régler en cours d'opération, mais elle peut être également pilotée par un débitmètre 10, situé entre cette vanne de 20 fuite 7 et le circuit 6, permettant de contrôler le débit de ladite vanne de fuite pour rester dans les limites du maintien de pression de quasi-équilibre dans le circuit 5 au-dessus de l'échantillon 2 ou dans toute gamme de débit que l'on s'est fixé par avance, de façon à déterminer justement ces limites de pression de quasi-équilibre.

25 En effet, ce débitmètre 10 n'est pas nécessaire dans les dispositifs et les procédés suivant l'invention, mais il est d'une part utile pour visualiser le débit effectif qui passe dans la vanne de fuite 7, et d'autre part pour vérifier que la durée de l'opération reste dans des limites de temps donné, pour que celle-ci soit toujours 30 effectuée dans un état de quasi-équilibre de pression au-dessus de l'échantillon.

D'une manière connue en effet, on effectue une vérification préalable sur tout type d'échantillon donné, sur lequel on veut calculer l'aire spécifique, en faisant des mesures de débit pendant 35 une durée très courte à une vitesse assez grande, puis pendant une durée beaucoup plus longue, à vitesse beaucoup plus lente, et si les mesures se superposent, on peut donc effectuer les mesures suivantes

aux vitesses élevées ainsi testées; alors que si elles ne se superposent pas, il faut refaire des essais pour trouver une durée courte optimum telle que les courbes établies pour la durée la plus longue se superposent avec celles de la durée la plus courte.

5 Comme il est impossible de savoir à l'avance cette durée optimum que l'on veut la plus courte possible, il est nécessaire de le vérifier à chaque fois pour chaque matériau, mais une fois celle-ci définie pour un adsorbant donné, le débit que l'on se fixe pour toutes les expériences suivantes peut être alors fixé et il n'est plus besoin
10 de débitmètre de vérification autre que pour un contrôle visuel de sécurité; en effet, comme indiqué précédemment, le débit peut varier ensuite en cours d'opération $\pm 20\%$ et même de 30 à 50% près par rapport au débit que l'on s'est fixé, car la non constance de ce débit n'influe absolument pas sur la qualité de la mesure.

15 Celle-ci provient en effet de la connaissance précise du volume du réservoir 8 et du circuit associé 6, ainsi que du maintien de la température de l'ensemble, la plus constante possible, sinon il est nécessaire de faire une correction, et de la connaissance de la pression dans ledit circuit.

20 Pour cela de préférence, il est utilisé un capteur de pression 9 de ce circuit d'alimentation 6 ou de vide, qui soit un capteur de pression différentielle dont une chambre 16 communique en permanence avec ledit circuit 6, et l'autre, dite de référence 17, à travers une vanne 14, qui permet d'isoler cette chambre 17 au début de chaque
25 opération et avant toute variation de pression dans le circuit 6.

 De préférence, dans le procédé d'adsorption tel que décrit précédemment, quand le circuit 5 comporte une vanne 15 d'isolement de ladite ampoule 1 avec le reste du circuit 5, et quand celle-ci a été maintenue fermée, alors que l'on a ouvert la vanne de communication 4
30 ainsi que la vanne d'isolement vers l'extérieur 11, jusqu'à obtenir une stabilité de basse pression de gaz dans le circuit 5 à une valeur donnée en réglant la vanne de fuite 7 en conséquence on ferme cette vanne 14 d'isolement du capteur de pression différentielle simultanément avec la fermeture de la vanne d'isolement 11 du circuit
35 5 vers l'extérieur et l'ouverture de la vanne 15 d'isolement de l'ampoule 1.

Ceci permet, tel qu'indiqué sur la figure 2, de démarrer la courbe d'adsorption le plus près possible de l'origine à l'équilibre car sinon, si on ouvrait brutalement la vanne de communication 4 alors que la vanne 11 d'isolement extérieure était fermée, et que l'ensemble
5 du circuit 5 recevait le gaz arrivant par la vanne 4, on obtiendrait directement un point de la courbe d'adsorption 19 élevé par rapport à l'origine.

Dans un mode préférentiel de réalisation du dispositif suivant l'invention, on peut ainsi grâce à cette vanne 15 d'isolement et
10 d'ouverture de la vanne 11 et de la vanne 4 de communication, amorcer un débit jusqu'à une stabilité permettant d'obtenir une pression absolue dans le circuit 5, voisine de 0,1 mb et évitant d'avoir un a-coup au démarrage de l'ouverture des vannes d'arrêt. De plus, ce dispositif et ce procédé permettent alors de régler la vanne de fuite
15 avant le début de l'opération proprement dite à une valeur prédéterminée et choisie, fonction de la pression dynamique et de fuite.

Dans un mode préférentiel, on choisit un réservoir de stockage de gaz ou de création de vide dans le circuit 6 ayant un volume de 200
20 cm³ à 1000 cm³ connu avec une précision de 1/100ème cm³ pour une température maintenue constante à 1/100 de °C.

Il est intéressant d'avoir un volume de réservoir le plus réduit possible pour avoir une mesure la plus fiable possible, car pour un réservoir de grand volume, un écart de température et une imprécision
25 de mesure conduirait à une imprécision plus grande sur la quantité de gaz adsorbée ou désorbée.

De toute façon, si l'échantillon adsorbant nécessite un volume important, il est possible de remplir le réservoir plusieurs fois et de refaire plusieurs fois l'opération, les unes derrière les autres
30 jusqu'à obtention de la saturation, tout en conservant ainsi une bonne précision.

Le capteur de pression différentiel 9 peut être par exemple un capteur capacitif à membranes pouvant donner au moins 1/1000 de la valeur de mesure entre 1/100 et 100% de son échelle pour un
35 déplacement de 25 micromètres de la membrane : ceci donne une précision de l'ordre de 10⁻⁵ de l'échelle totale, ce qui est largement suffisant pour obtenir la précision voulue de la présente invention,

de l'ordre de 1/200 de la pression relative au début de l'échelle, sachant que cette précision diminue avec la quantité de gaz qui est transmise dans ou depuis le circuit 5.

5 De toute façon, avec une précision de capteur de pression suffisante tel que défini ci-dessus, on obtient une précision de tracé de courbes d'isothermes au moins égale à celle obtenue par les systèmes utilisant des faibles débits constants et continus tels que décrits précédemment et connus à ce jour.

10 Le capteur de pression de mesure 3 situé dans le circuit 5 au-dessus de l'échantillon 2 peut être un capteur de mesure de pression absolue ou un capteur différentiel avec une référence constante tel que le vide, soit donc éventuellement du même type que le capteur différentiel 9 utilisé dans le circuit 6, bien que la précision demandée pour ce capteur de mesure absolue ne soit pas aussi
15 nécessaire, et qu'elle conditionne la connaissance de la pente de la courbe d'isotherme à l'origine.

Le fonctionnement de ce dispositif a déjà été indiqué précédemment dans l'exposé des solutions du problème posé et du descriptif des procédés correspondants : il peut être résumé d'une
20 façon très simple.

Pour une expérience d'adsorption, le gaz adsorbable est transféré du réservoir 8 de gaz vers l'échantillon 2, de façon continue, à travers la vanne de fuite 7. La pression de quasi-équilibre au-dessus de l'échantillon est mesurée en permanence à
25 l'aide du capteur de pression 3. La quantité de gaz qui est passée à gauche de la vanne de fuite 7, est mesurée en permanence par la simple chute de pression mesurée, à partir du début, par le capteur différentiel 9, dont le volume ou chambre de référence 17 a été initialement isolé par la fermeture de la vanne 14.

30 Ce dispositif permet donc à tout instant :

- une adsorption lente, contrôlée par la vanne de fuite 7 et permettant d'atteindre en permanence les conditions de quasi-équilibre nécessaires à l'obtention d'une véritable courbe d'isotherme d'adsorption;
- 35 - une connaissance de la pression de quasi-équilibre;
- une connaissance de la quantité de gaz adsorbée jusqu'à ce point.

Pour tracer la branche de la courbe de désorption de l'isotherme, représenté par le tracé 20 sur la figure 2, il suffit ensuite :

- d'interrompre l'adsorption en fermant la vanne 4;
- 5 - de vider le réservoir 8 et les autres volumes à droite de la vanne 4 en ouvrant la vanne de fuite 7, la vanne d'isolement 14 du volume de référence 17 du capteur différentiel 9 et, bien sûr la vanne 12 donnant accès au vide;
- de refermer les trois vannes 7, 14 et 12;
- 10 - d'ouvrir à nouveau la vanne 4 et de régler l'ouverture de la vanne de fuite 7 pour que l'extraction de gaz vers le réservoir alors vide se fasse à la vitesse jugée souhaitable pour l'expérience.

La figure 2 est un exemple des courbes de mesures relevées directement sur les capteurs de pression 3 et 9 indiqués sur la figure 15 1 suivant les procédés décrits précédemment.

En ordonnées on reporte ainsi les valeurs de pression différentielles telles que relevées dans le capteur du circuit d'alimentation ou de vide 9, mentionnées " ΔP " sur la figure 2, et en abscisses, mentionnées " P " sur cette figure, les pressions de 20 quasi-équilibre mesurées par le capteur de pression absolue 3 dans le circuit 5.

On peut tracer ainsi pour la courbe d'adsorption 19 une série de points en continu à partir de l'origine 0 ou tout au moins très proches de cette origine en partant d'une pression proche du 0 en 25 valeur absolue tel que déjà décrit précédemment en commençant avec un débit depuis le circuit 6 à travers la vanne de fuite 7, de façon à obtenir un ΔP d'origine faible et sûrement proche de 0 au moment du début de l'opération.

On continue celle-ci jusqu'à obtention d'une pression 30 d'équilibre au-dessus de l'échantillon égale à la pression p_0 de vapeur saturante du gaz à la température de cet échantillon; si on continuait l'opération au delà, on obtiendrait en fait un tracé de courbes sur la figure 2 correspondant à une verticale puisqu'à ce moment là, la vapeur se condense à pression constante dans l'ampoule 35 d'adsorption.

En effectuant en sens inverse le procédé de mesure suivant l'invention pendant la phase de désorption, on obtient une courbe

différente 20 qui recroise et reprend la courbe 19 de l'adsorption à une pression P_m n'est pas en-dessous de 0,42 de la pression de vapeur saturante P_V pour de l'azote. On peut alors arrêter la mesure puisque le reste de la courbe de désorption est ensuite confondu avec celle d'adsorption.

Sur ce tracé, il est intéressant de noter que l'on peut également représenter une ligne de base 21 correspondant à la quantité de gaz présent au-dessus de l'échantillon pour chaque pression et relevée dans le circuit 5, de façon à enlever de la quantité de gaz transmise à travers la vanne de fuite 7, celle restant au-dessus dudit échantillon.

En faisant alors la mesure des ordonnées de la surface 22 hachurée, entre cette courbe 21 et la courbe 19, on obtient directement, en corrélant la pression ΔP en fonction du volume connu du circuit 6 et à température constante suivant la formule des gaz parfaits $PV = \text{constante}$, par lecture sur le graphique, la quantité de gaz adsorbée par ledit échantillon à chaque pression d'équilibre P .

On remarque ainsi dans ce procédé suivant le dispositif de l'invention que la mesure est ainsi directe à partir des relevés de pression, alors que dans les systèmes précédents et connus à ce jour, il est nécessaire de faire une intégration du débit en fonction du temps et de maintenir un débit constant, ce qui, au delà de l'imprécision de mesures, rajoute également des imprécisions de calcul du fait de ces contraintes expérimentales.

On s'aperçoit ainsi qu'on obtient de très bons résultats, sans avoir recherché de débit constant alors que l'ensemble des systèmes et des brevets connus à ce jour portent sur cette recherche de débit constant le plus précis possible pour justement augmenter la précision.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de mesure intégrale et continue d'adsorption gazeuse d'un échantillon de matériau (2), situé dans une ampoule (1), maintenu à basse température constante et faisant partie d'un circuit
5 (5) comprenant au moins un capteur de pression (3) et deux dérivations, dont l'une communiquant vers l'extérieur comprend une vanne d'isolement (11), et l'autre communique par une vanne de fuite (7) avec un circuit (6) pouvant alimenter le premier en gaz, et comprenant au moins une dérivation communiquant vers l'extérieur
10 isolable par une vanne (13) et un capteur de pression (9), caractérisé en ce que :

- on isole le circuit (5) comprenant l'échantillon (2), du circuit (6) d'alimentation comprenant un réservoir (8), par une vanne (4) de communication située entre la vanne de fuite (7) et ledit
15 circuit (5);

- on mesure avec précision le volume de ce circuit (5) situé d'un côté de la vanne de communication (4), et on étalonne celui du circuit (6) situé de l'autre côté de cette vanne et comprenant le réservoir (8), toutes les vannes d'isolement vers l'extérieur étant
20 fermées;

- on remplit le circuit d'alimentation (6) et son réservoir (8), à travers la vanne (13) alors ouverte et qui est ensuite refermée, d'une quantité de gaz correspondant à la mesure souhaitée et à une pression donnée telle, que si ce gaz était détendu dans l'ensemble des
25 circuits (5, 6) réunis à la même pression, on obtiendrait une pression supérieure à celle souhaitée en fin d'opération de mesure;

- on établit le vide dans le circuit (5) au travers de la vanne (11) d'isolement alors ouverte de la dérivation communiquant vers l'extérieur, et qui est ensuite refermée;

30 - on ouvre la vanne (4) de communication entre les deux circuits et on règle la vanne de fuite (7) pour obtenir un débit de gaz faible, compatible avec un état de quasi équilibre de l'échantillon (2) en présence du gaz.;

- on note en continu et en même temps les valeurs des pressions
35 dans les deux circuits (5, 6) jusqu'à ce que celle obtenue dans le circuit (5) atteigne une valeur donnée, en général celle de la vapeur saturante du gaz à la température de l'ampoule (1);

- connaissant la valeur exacte du volume d'alimentation (6) ainsi que sa température, on en déduit, pour tout instant de l'expérience, la quantité de gaz échappée de ce circuit, et passée dans le circuit (5) pendant cette période et on peut alors tracer la
5 courbe de l'isotherme d'adsorption du gaz par ledit matériau (2), après correction de cette dite quantité de gaz transférée compte tenu de la variation de celle présente dans le circuit au-dessus de l'échantillon.

2. Procédé de mesures intégrales et continues d'adsorption gazeuse suivant la revendication 1, caractérisé en ce que :

- après établissement du vide dans le circuit (5), on isole par une autre vanne (15) ladite ampoule (1) du reste de ce circuit;

- avant de refermer la vanne d'isolement (11) de la dérivation communiquant vers l'extérieur, on ouvre la vanne de communication (4)
15 jusqu'à obtenir une stabilité de basse pression de gaz dans le circuit (5) à une valeur donnée, en réglant la vanne de fuite (7) en conséquence;

- on ferme alors ladite vanne d'isolement (11) le plus simultanément possible en même temps que l'on ouvre celle (15) de
20 communication avec l'ampoule (1).

3. Procédé de mesures intégrales et continues de désorption gazeuse d'un échantillon de matériau (2), situé dans une ampoule (1), maintenu à basse température constante et faisant partie d'un circuit (5) comprenant au moins un capteur de pression (3) et une dérivation
25 communiquant par une vanne de fuite (5) avec un autre circuit (6) dans lequel peut être établi le vide grâce à une dérivation communiquant vers l'extérieur (12) et isolable par une vanne, et comprenant un capteur de pression (9), caractérisé en ce que :

- à partir d'une situation d'équilibre d'un gaz introduit à une
30 pression donnée dans le circuit (5), en général celle de la vapeur saturante de ce gaz à la température de l'ampoule (1), et correspondant à une saturation par ledit gaz du matériau (2), on isole les deux circuits (5, 6) l'un de l'autre par une vanne (4) de communication située entre la vanne de fuite (7) et ledit circuit (5);

- on mesure avec précision le volume du circuit (5) comprenant
35 l'échantillon (2) et situé d'un côté de la vanne de communication (4), et on étalonne celui du circuit (6) situé de l'autre côté de cette

vanne et comprenant un réservoir (8), l'ensemble des vannes d'isolement vers l'extérieur étant fermé;

- on établit le vide dans le circuit (6) comprenant le réservoir (8) à travers la vanne (12) alors ouverte et qui est ensuite refermée;

5 - on ouvre la vanne (4) de communication entre les deux circuits (5, 6) et on note en continu et en même temps les valeurs de pression dans les deux circuits (5, 6) jusqu'à ce que celle obtenue dans le circuit (5) atteigne une valeur donnée, en général celle d'équilibre entre les deux circuits (5, 6);

10 - connaissant la valeur exacte du volume du circuit (6) ainsi que sa température, on en déduit, pour tout instant de l'expérience, la quantité de gaz, transférée dans ce dit circuit depuis le circuit (5) pendant cette période, et on peut alors tracer la courbe de l'isotherme de désorption du gaz par ledit matériau (2), après
15 correction de cette dite quantité de gaz transféré compte tenu de la variation de celle restant présente dans le circuit de l'échantillon.

4. Procédé de mesures intégrales et continues suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on mesure la pression dans le circuit (6) grâce à un capteur de pression
20 différentiel (9), dont une chambre (16) communique en permanence avec ledit circuit (6), et l'autre (17) à travers une vanne (14), et on ferme celle-ci avant le début de chaque opération.

5. Procédé de mesures intégrales et continues suivant les revendications 2 et 4, caractérisé en ce que l'on ferme la vanne (14)
25 d'isolement du capteur de pression différentiel (9), simultanément avec la fermeture de la vanne d'isolement (11) du circuit (5) vers l'extérieur.

6. Dispositif de mesures intégrales et continues d'adsorption et de désorption gazeuse d'un échantillon de matériau (2) comportant
30 deux circuits (5, 6), dont l'un comprend une ampoule (1), maintenue à basse température et pouvant recevoir ledit échantillon (2), au moins un capteur de pression (3) et deux dérivations dont l'une communiquant vers l'extérieur comprend une vanne (11) d'isolement et l'autre communique par une vanne de fuite (7) avec l'autre circuit (6)
35 qui comprend au moins une dérivation communiquant vers l'extérieur et isolable par une vanne (13), et un capteur de pression (9), caractérisé en ce que ledit dispositif comprend, en outre, un

réservoir (8) dans le circuit (6), une vanne (4) située entre la vanne de fuite (7) et ledit circuit (5), délimitant ainsi les deux dits circuits (5, 6), dont les volumes, compris entre toutes les vannes d'isolement vers l'extérieur une fois fermées, sont étalonnés et constants, lesquels capteurs de pression (3, 9) sont tels qu'ils permettent la mesure simultanée et en continu des pressions de gaz dans les deux circuits respectifs (5, 6), et ladite vanne de fuite (7) est une vanne du commerce connue, assurant un faible débit de gaz, tel que de quelques mm³/h jusqu'à plusieurs cm³/h, compatible avec un état de quasi équilibre de l'échantillon, en présence du gaz, mais avec des variations de débit possibles en cours d'opération, pouvant aller jusqu'à 50% de la valeur souhaitée.

7. Dispositif de mesure suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le capteur de pression (9) du circuit d'alimentation (6) est un capteur de pression différentielle dont une chambre (16) communique en permanence avec ledit circuit (6) et l'autre (17) à travers une vanne (14) qui permet d'isoler cette chambre (17) de référence.

8. Dispositif de mesure suivant l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'il comporte une vanne (15) d'isolement de ladite ampoule (1) avec le reste du circuit (5), et que ledit capteur de pression (3) est un capteur de mesure de pression absolue.

9. Dispositif de mesure suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte un débitmètre (10) situé entre la vanne de fuite (7) et le circuit (6), permettant de contrôler le débit de ladite vanne de fuite pour rester dans des limites du maintien de pression de quasi équilibre dans le circuit (5) au-dessus de l'échantillon (2).

10. Dispositif de mesure suivant l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que ledit réservoir (8) a un volume de 200 cm³ à 1000 cm³ connu avec une précision de 1/100ème cm³ à la pression atmosphérique pour une température maintenue constante à 1/100ème°C.

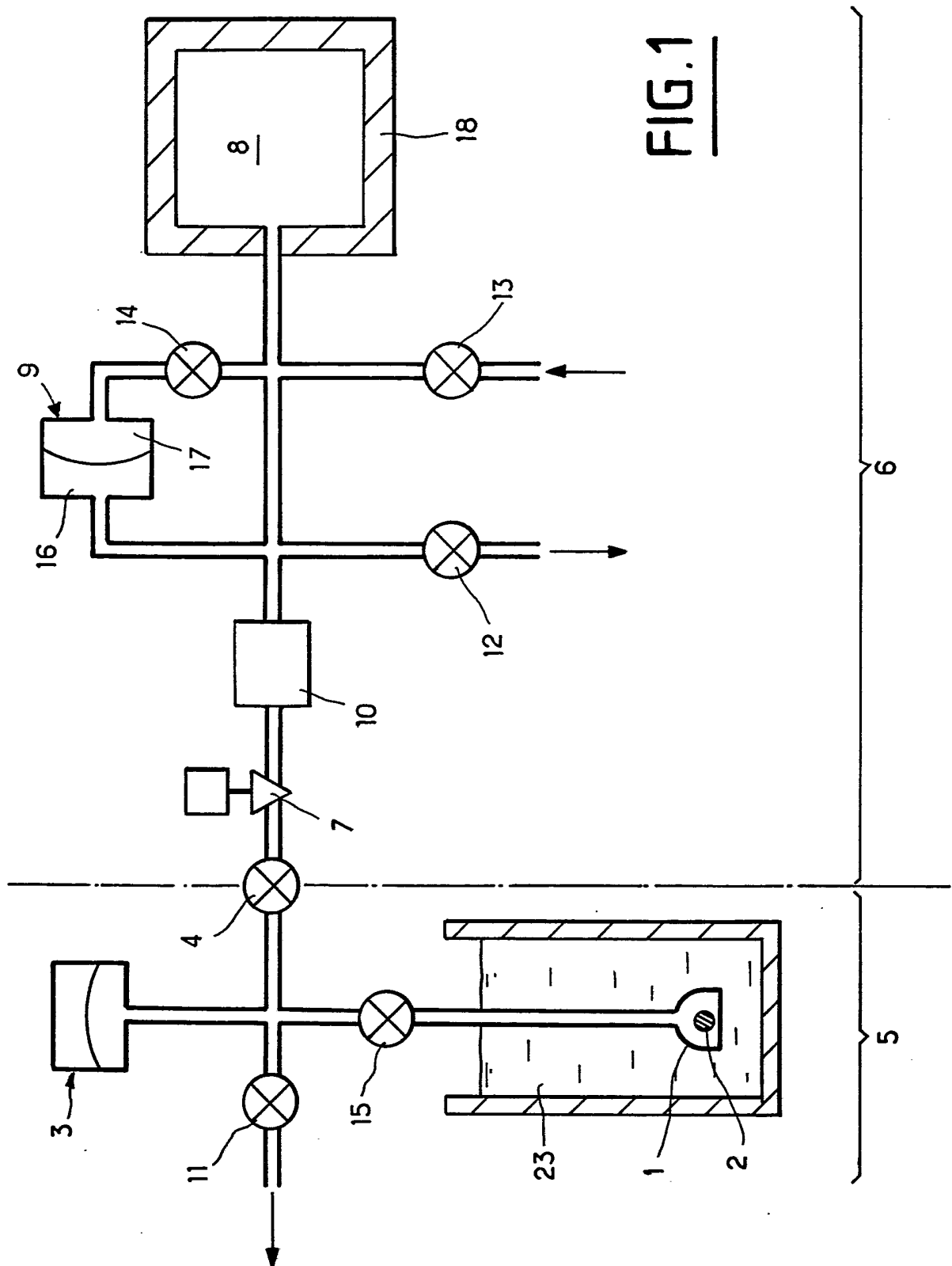
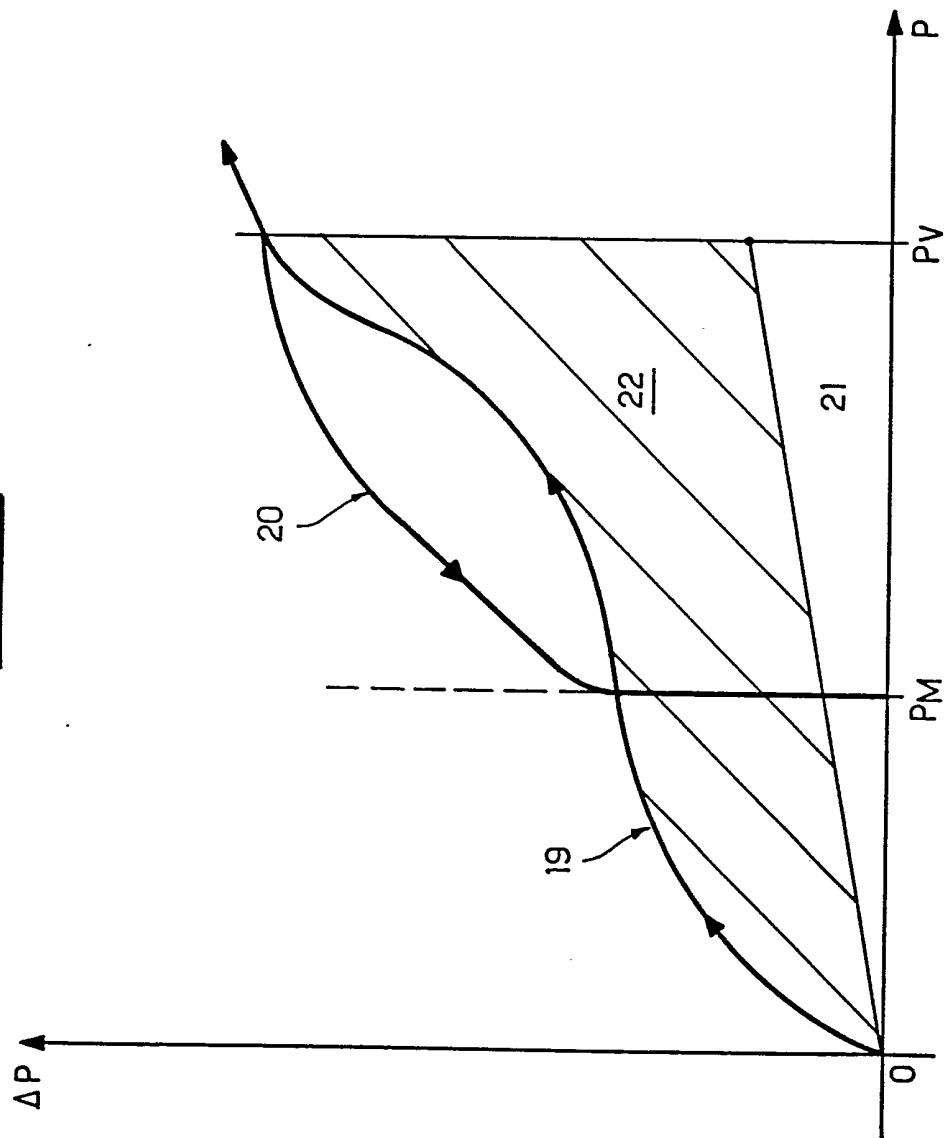


FIG. 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9113542
FA 463824

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-5 058 442 (YAMANAKA ET AL.) * le document en entier *	1-10

D,A	US-A-4 489 593 (PIETERS ET AL.) * le document en entier *	1-10

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G01N
Date d'achèvement de la recherche 23 JUIN 1992		Examineur KOUZELIS D.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		