

Kryosorpční čerpání

Úloha č. 4

1. Teoretický úvod

Kryosorpční vývěva je vývěva s vazbou plynu, využívající vysoké sorpční schopnosti některých porézních látek s velkým efektivním povrchem, nejčastěji zeolitů, při nízké teplotě.

Zeolity jsou hydrogenované hlinitokřemičitany alkalických kovů a zemin, jejichž trojrozměrná krystalická mříž tvoří prostorovou síť mikroskopických dutin a kanálků o rozměrech několika desetin až zhruba jednoho nm. Po odstranění vody obsažené v těchto dutinách (ohřevem na cca 650° C) zůstává látka s porézní strukturou a obrovským efektivním povrchem pórů a dutin molekulární velikosti (až 1000 m² na 1 g zeolitu). Rozměry pórů a dutin různých zeolitů jsou různé a jsou různě propustné pro různě velké molekuly. Pro tuto vlastnost jsou zeolity nazývány molekulovými sítí.

Kryosorpční zeolitová vývěva je v podstatě nádoba naplněná granulovanými zeolity, kterou je možno ochladit kapalným dusíkem, aby sorpcí na studených zeolitech čerpala plyn z připojeného prostoru, a kterou je možno na několik hodin ohřát na 300 až 400° C pro desorpci nasorbovaných plynů a regeneraci zeolitů. Pro dobré sdílení tepla mezi zeolity a pláštěm nádoby bývají v nádobě s pláštěm spojená kovová žebra. Protože při regeneraci, ale už i při návratu k pokojové teplotě, se uvolňuje čerpáním nahromaděný plyn, musí mít kryosorpční vývěva pojistný ventil, který z ní umožní únik desorbovaného plynu a nedovolí v ní enormní nárůst tlaku.

Mezi tlakem plynu nad sorbentem a množstvím plynu zachyceným v sorbentu je v ustáleném stavu rovnováha, která závisí na teplotě. Při dané teplotě množství adsorbovaného plynu roste s rostoucím tlakem plynu. Při kryosorpčním čerpání plynu z uzavřeného objemu postupně klesá tlak plynu v objemu a roste množství plynu zachyceného a dosažitelný mezní tlak vyplývá ze zachování celkového množství plynu při ochlazení:

$$p_1 \cdot V + M \cdot Q(T_1, p_1) = p_2 \cdot V + M \cdot Q(T_2, p_2) \quad (1)$$

kde $(p_1 \cdot V)$ a $(p_2 \cdot V)$ jsou množství plynu v objemu V na počátku a na konci čerpání, $Q(T_1, p_1)$ a $Q(T_2, p_2)$ jsou množství plynu adsorbovaná v 1 g zeolitů na počátku (při teplotě T_1 a tlaku p_1) a na konci (při teplotě T_2 a tlaku p_2) čerpání množstvím $M[g]$.

Hlavní výhodou kryosorpčních vývěv je jejich čisté „suché“ čerpání, které nekontaminuje aparaturu olejovými parami. Proto bývají používány u aparatur s vysokými nároky na čistotu vakua jako pomocné vývěvy, umožňující start další čisté vývěvy, např. iontosorpční či kryogenní. Jsou schopny čerpat z atmosférického tlaku, kdy při jednostupňovém čerpání z atmosféry dosahují mezního tlaku řádu 10⁻¹ Pa a při vícestupňovém čerpání až 10⁻³ Pa i méně. Záleží však velmi na složení plynu, který čerpá. Různé plyny jsou sorbovány různě, např. helium a neon nejsou v zeolitech chlazených kapalným dusíkem sorbovány téměř vůbec. To je významné při čerpání směsí, které tyto plyny obsahují, např. vzduchu. V takových případech je pro dosažení nižšího mezního tlaku třeba předčerpat systém vývěvou, která účinně čerpá i takové plyny (helium, neon a také vodík). Složení vzduchu podle objemů (tj. podle parciálních tlaků) je uvedeno v Tabulce 1.

N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He	Kr
78 %	21 %	0,93 %	0,03 %	18 ppm	5 ppm	1 ppm

Tabulka 1: Přehledové složení vzduchu; 1 ppm = 10⁻⁶, při p_A = 10⁵ Pa, 1 % p_A = 1 kPa, 1 ppm p_A = 0,1 Pa.

2. Domácí příprava

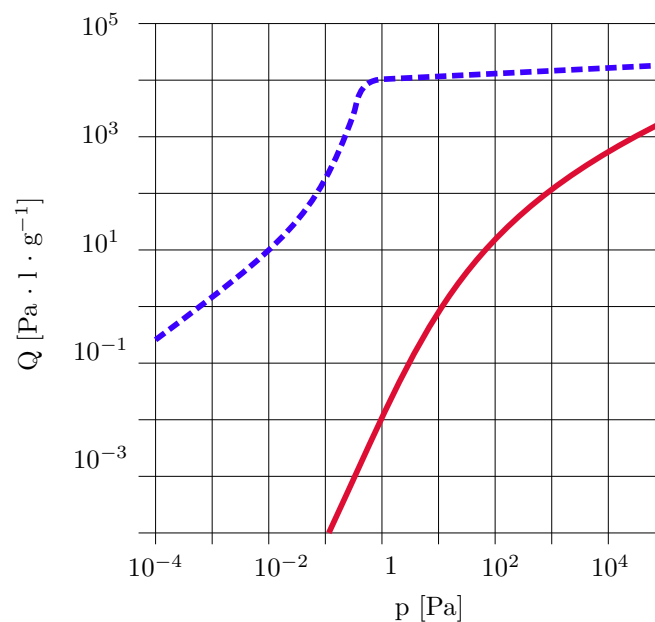
Na dvou modelových příkladech ukažte možnost čerpání kryosorpční vývěvou se zeolity v případě čerpání dusíku. Izoterny pro rovnováhu mezi plynným a adsorbovaným dusíkem v zeolitu 5A jsou na Obrázku 1. Vyděte z rovnice (1).

2.1. Příklad 1

Recipient o objemu 20 litrů je čerpán jednou kryosorpční vývěvou. Ve vývěvě je 500 g zeolitu typu 5A. Na počátku je aparatura naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku a teplotě 20 °C. Poté je vývěva ochlazena na -195 °C. Jaký je minimální dosažitelný mezní tlak? Zanedbejte desorpci ze stěn a předpokládejte dokonale těsnou aparaturu.

2.2. Příklad 2

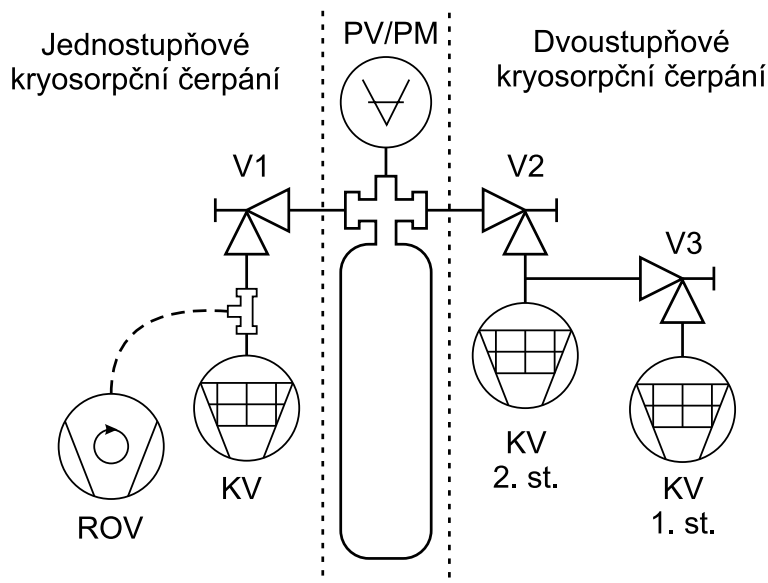
Recipient o objemu 20 litrů je čerpán dvojestupňově kryosorpčními vývěvami. Každá obsahuje 250 g zeolitu typu 5A. Na počátku je aparatura naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku a teplotě 20 °C. Obě vývěvy jsou spojeny s recipientem a první vývěva je ochlazena na teplotu -195 °C. Po delší době, až se ustálí v systému nová rovnováha mezi plynným dusíkem a adsorbovaným dusíkem jednak v zeolitech 1. studené vývěvy a také v zeolitech 2. teplé vývěvy, ochladíme 2. vývěvu na teplotu -195 °C a první vývěvu odpojíme. Opět zanedbejte desorpci ze stěn, objem první odstavené vývěvy a za předpokládejte dokonale těsnou aparaturu. Určete tlak po první stupni čerpání a maximální dosažitelný mezní tlak na konci čerpání druhého stupně.



Obrázek 1: Závislost množství vázaného (sorbovaného) dusíku v zeolitu 5A na tlaku volného (plynného) dusíku nad zeolitem při rovnováze teploty 20 °C (červená, plná čára) a -195 °C (modrá, čárkovaná čára)

3. Kryosorpční čerpání

Měření provedete na jednoduché vakuové aparatuře, viz Obrázek 2. K čerpanému recipientu s vakuometrem je možné připojit přes ventil V1 kryosorpční vývěvu předčerpávanou rotační olejovou vývěvou (úkol 1). Pomocí ventilu V2 je možné připojit dvojestupňovou kryosorpční vývěvu, jejíž stupně odděluje ventil V3.



Obrázek 2: Schema aparatury pro jedno- a dvoustupňové kryosorpční čerpání, V1, V2 – ventily pro odpojení/připojení dané části aparatury, ROV – rotační olejová vývěva, PV/PM – kombinovaná měrka (Pirani a Penning) KV – kryosorpční vývěva naplněná zeolity.

3.1. Úkol 1: Kombinované čerpání

1. Aparatura je odstavená, ROV vypnutá a kryosorpční vývěvy vypečené, ventily V1 a V2 otevřené.
2. Zapněte kombinovaný vakuometr a pomocí napouštěcího šroubu napusťte aparaturu na atmosférický tlak a nechte ustálit.
3. Zavřete ventil V2 a V1 nechte otevřený.
4. Dále budete sledovat pokles tlaku v závislosti na čase (cca 90 minut).
5. Zapněte ROV a čerpejte do blízkosti mezního tlaku (10 - 20 Pa).
6. Zalijte kapalným dusíkem (LN_2) kryosorpční vývěvu KV a po několika minutách, kdy znatelně poklesne tlak v aparatuře odstavte ROV.
7. Hlídejte hladinu LN_2 a KV udržujte ponořenou po celou dobu čerpání.
8. Sledujte průběh změny tlaku a po uplynutí cca 90 min.
9. Uzavřete V1, opatrně sundejte nádobu obsahující LN_2 z KV.
10. Opět připojte ROV a čerpejte KV.
 - KV nemá pojistný ventil a čerpáním se zamezí hromadění desorbovaného plynu.

3.2. Úkol 2: Dvoustupňové kryosorpční čerpání

1. Aparatura je vyčerpaná z předchozího měření a V1 zavřený.
2. Napusťte aparaturu na atmosférický tlak, otevřete V2 a V3 a nechte ustálit.
3. Dále budete sledovat pokles tlaku v závislosti na čase (cca 90 minut).
4. Zalijte kapalným dusíkem 1. st. KV a čerpejte k meznímu tlaku jednotky až desítky pascalů.
5. Poté zalijte dusíkem 2. st. KV a pokračujte v čerpání.
6. Po značném poklesu tlaku (< 10 Pa) zavřete ventil V3 a tím odpojte 1. st. KV.

4. Požadované výsledky

1. Vypočtené příklady.
2. Grafické porovnání obou naměřených křivek v jednom grafu.
3. Vysvětlení proč a se kterým typem čerpání je možné dosáhnout nižšího mezního tlaku.
4. Uveďte dosažený mezní tlak při dvoustupňovém kryosorpční čerpání. Jaký je teoretický dosažitelný mezní tlak? Pokud jste naměřili tlak nižší, čím je to dáno a jak je to možné. Co ovlivňuje naměřené hodnoty tlaku, viz přednášky.

Reference

- [1] KRÁL, JAROSLAV: *Cvičení z vakuové techniky*, Skriptum FJFI ČVUT, Praha, 2015
- [2] ČEŠPÍRO, ZDENĚK: *Vakuová technika*, Skriptum FJFI ČVUT, Praha, 1973
- [3] JOUSTEN, KARL: *Handbook of Vacuum Technology*, 2nd edition, ISBN 978-3-527-41338-6, Berlin, 2016