

Datum měření: 28.11.2014

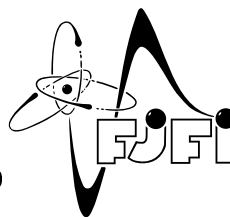
Jméno: David Roesel

Spolupracovali: Schönfeldová, Vyšín

Skupina: Pá 14:30

Kroužek: FE

Klasifikace:



## 1 Pracovní úkoly

1. Kryosorpční vývěva s regenerovanými zeolity + jednostupňová ROV
  - (a) Kryosorpční vývěvu napusťte vzduchem a nechte ustálit.
  - (b) Čerpejte ROV a po hrubém ustálení tlaku začněte čerpat kryosorpční vývěvou.
  - (c) Odpojte rotační olejovou vývěvu.
  - (d) Čerpejte do „mezního“ tlaku (alespoň 1 hodinu).
  - (e) Sledujte závislost tlaku na čase.
2. Dvoustupňové kryosorpční čerpání
  - (a) Kryosorpční vývěvy I a II napusťte vzduchem a nechejte ustálit.
  - (b) Čerpejte první kryosorpční vývěvou (obě jsou propojené).
  - (c) Po hrubém ustálení tlaku začněte čerpat i druhou kryosorpční vývěvou, první odpojte.
  - (d) Čerpejte do „mezního“ tlaku (alespoň 1 hodinu).
  - (e) Sledujte závislost tlaku na čase.
3. Porovnejte dosažené výsledky pomocí obou metod a podejte kvalitativní vysvětlení.
4. Jaký je vliv teploty v různých místech sestavy na měření tlaku?
5. Do protokolu spočítejte příklady ze skript, str. 38–39.

## 2 Úvod

Princip kryosorpční vývěvy je založen na vysokých sorpčních schopnostech porézních látek. Takovéto látky mají typicky velký efektivní povrch na malý objem a jednou z nich jsou zeolity, hydrogenované hlinitokřemičitany alkalických kovů a alkalických zemin. Jejich krystalická mřížka tvoří prostorovou síť mikroskopických dutinek o rozměrech v řádu jednotek nanometrů či méně.

## 3 Vypracování

### 3.1 Teoretický úvod

Jádrem kryosorpční vývěvy je tedy nádoba naplněná granulovanými zeolity. Sorpční vlastnosti zeolitů závisí hlavně na dvou parametrech - tlaku a teplotě. Za nižší teploty sorpční schopnosti zeolitů stoupají, a proto vývěvu chladíme při čerpání kapalným dusíkem. V případě, že chceme ze zeolitů dostat navázané látky, je třeba vývěvu

regenerovat - typicky zahřátím na 300 °C. Při regeneraci dochází k uvolňování nahromaděných plynů, a je proto třeba, aby měla každá kryosorpční vývěva pojistný ventil.

Hlavní výhodou kryosorpčních vývěv je čistota jimi produkovaného vakua vzhledem k absenci oleje v aparatuře. Hlavní nevýhodou pak na druhou stranu je, že kryosorpční vývěvy téměř nečerpají plyny s nižší teplotou varu, než je teplota varu chladicího média. Pro kapalný dusík je teplota varu  $\approx -195,8$  °C [3], což znamená, že se téměř nečerpá například helium, vodík či neon. Při čerpání vzduchu se tedy zvyšuje mezní tlak vzhledem k jeho složení (viz Tab. 1).

plyn	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	Ne	He	Kr
koncentrace	78 %	21 %	0,93 %	0,03 %	18 ppm	5 ppm	1 ppm
teplota varu [°C]	-195,8	-182,9	-185,9	-78,5*	-246,1	-268,93	-153,2

Tab. 1: Tabulka složení vzduchu, koncentrací jednotlivých složek [2] a jejich teploty varu [3] (\* – sublimuje, hodnoty platí za tlaku  $p_R = 101,3$  kPa).

Mezi tlakem plynu nad sorbentem a množstvím plynu zachyceném v sorbentu bude v ustáleném stavu rovnováha, která závisí na teplotě. Při konstantní teplotě roste množství adsorbovaného plynu s rostoucím tlakem. Ze zachování hmotnosti plynu před a po ochlazení nám vyjde rovnost

$$p_1V + MQ(T_1, p_1) = p_2V + MQ(T_2, p_2), \quad (1)$$

kde  $(p_1V)$  a  $(p_2V)$  jsou množství plynu v objemu  $V$  na počátku a na konci čerpání,  $Q(T_1, p_1)$  a  $Q(T_2, p_2)$  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  $p_2$ ) a  $M$  je hmotnost zeolitů.

## 3.2 Postup měření

### 3.2.1 Kryosorpční vývěva s regenerovanými zeolity + jednostupňová ROV

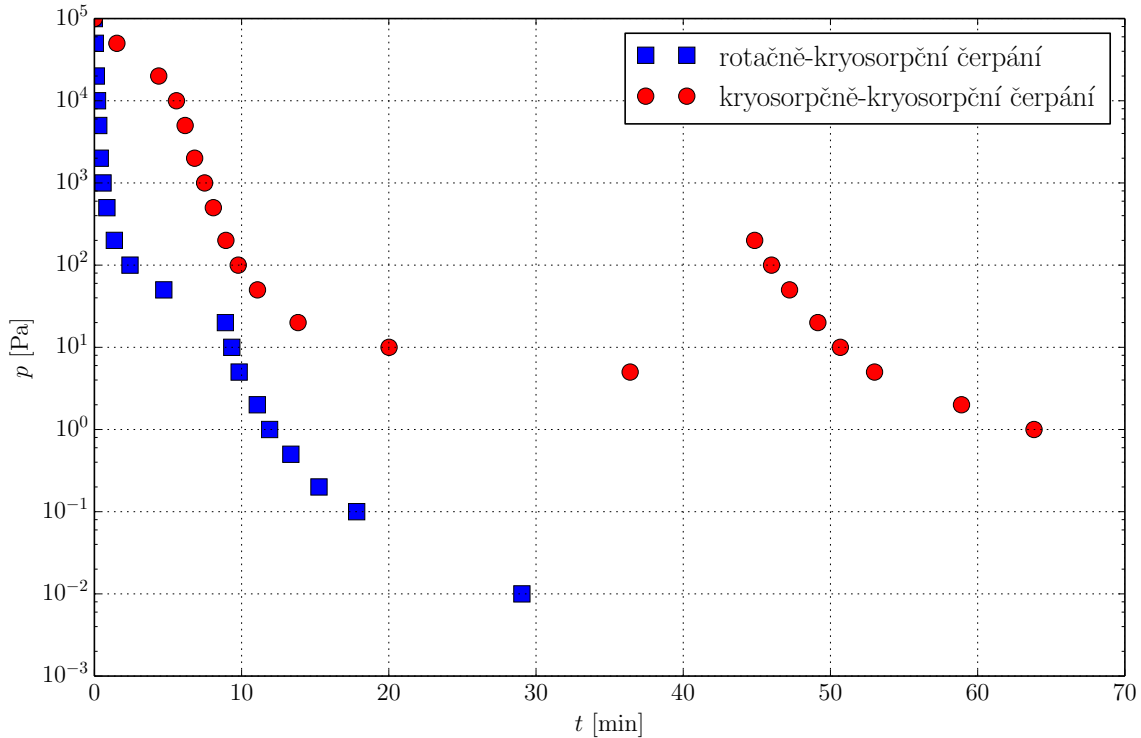
Po našem příchodu k experimentu bylo třeba zapojit rotační vývěvu tak, aby čerpala objem, a začít měřit čas. V momentu, kdy dostatečně zpomalilo klesání tlaku, jsme začali chladit kryosorpční vývěvu kapalným dusíkem, připojili ji a odpojili rotační vývěvu. Následně jsme nadále pozorovali změny tlaku a pečlivě je zapisovali.

### 3.2.2 Dvoustupňové kryosorpční čerpání

Rotační vývěva před naším příchodem k experimentu regenerovala zeolity v obou kryosorpčních vývěvách. V této úloze jsme uzavřeli všechny ventily vedoucí do aparatury včetně toho, kterým aparaturu čerpala rotační vývěva, a začali jsme chladit pravou kryosorpční pumpu. Ta čerpala jak vzduch ze spojovací trubice, tak vzduch uvolňující se z levé kryosorpční pumpy v důsledku poklesu tlaku. V momentu, kdy se tlak ustálil okolo 5 Pa, jsme uzavřeli ventil vedoucí k pravé kryosorpční pumpě a chladicí nádobu s kapalným dusíkem jsme přendali na levou. Dále jsme sledovali průběh tlaku v aparatuře Piraniho manometrem a tlaky v závislosti na čase zapisovali.

## 3.3 Naměřené hodnoty

Naměřené hodnoty z obou dvou měření jsou vyneseny do grafu na Obr. 1. Při rotačně-kryosorpčním čerpání vidíme okolo 9. minuty jasný pokles tlaku, který byl způsoben připojením a chlazením kryosorpční vývěvy. U kryosorpčně-kryosorpčního čerpání je patrné odpojení pravé vývěvy okolo 45. minuty.



Obr. 1: Naměřené hodnoty závislosti tlaku v recipientu  $p$  na čase  $t$  při rotačně-kryosorpčním a kryosorpčně-kryosorpčním čerpání.

## 3.4 Diskuse

### 3.4.1 Kryosorpční vývěva s regenerovanými zeolity + jednostupňová ROV

Z grafu na Obr. 1 je patrné, v jaký moment došlo k přepnutí mezi ROV a kryosorpční vývěvou. Okamžitě po přepnutí jsme nepozorovali dočasně stoupnutí tlaku jako v druhé úloze. Tuto skutečnost připisujeme faktu, že jsme začali kryosorpční vývěvu chladit o chvilku dříve, než jsme odpojili vývěvu rotační, což vedlo k jejímu hladkému nástupu a nebylo třeba čekat na její zchlazení.

Při čerpání rotační olejovou vývěvou se dalo čekat o trochu déle, ale neočekáváme, že by tlak klesl o moc níže. Poslední naměřené hodnoty tlaku není tlakem mezním, což tentokrát není způsobeno nedostatečně dlouhým časem čerpání, nýbrž příliš malým rozsahem použitého vakuometru, který nižší hodnoty tlaku neukazoval. Prostudujeme-li pečlivěji graf a provedeme-li myšlenkovou extrapolaci křivky dále v čase, jeví se rozumné předpokládat, že bychom se dostali ještě například o řád níže než na minimální zaznamenanou hodnotu  $10^{-2}$  Pa.

### 3.4.2 Dvoustupňové kryosorpční čerpání

V této části pokusu jsme hned na začátku udělali zásadní chybu. Ač byly obě kryosorpční vývěvy zregenerované čerpáním objemu pomocí ROV, nebylo to nic platné, jelikož jsme čerpání pravou kryosorpční vývěvou zahájili s otevřeným ventilem, kterým byla původně připojena ROV, ale který už vedl na vzduch. Velice rychle jsme tím pádem nasatili zeolity v druhé z vývěv. Prodloužili jsme si tím měření o více než hodinu, jelikož bylo potřeba znovu zahřát a zregenerovat pravou vývěvu.

Nejprve jsme tedy nechali vývěvu ve vodě o pokojové teplotě, aby se trochu ohřála. Poté jsme z ní nádobu s vodou sundali a nožem jsme odlámali led, který se na vývěvě za dobu ohřívání vytvořil. Následně jsme na vývěvu nasadili ohříváč, který ji ještě trochu ohřál a nakonec jsme ještě znovu vyčerpali objem ROV. Po asi hodině času

jsme vývěvu prohlásili za dostatečně zregenerovanou, ale je třeba dbát toho, že naše závěry nemusí být na základě této události zcela korektní. Nemůžeme totiž dost dobře odlišit, nakolik za případné rozdíly oproti prvnímu měření může kryosorpčně-kryosorpční čerpání a nakolik jsme tento rozdíl způsobili my naší neopatrností.

Zajímavostí je, že kryosorpčně-kryosorpční čerpání by nemělo být schopno dosahovat tak nízkých tlaků, jako se nám s ním podařilo naměřit. My jsme i přes výše zmíněnou chybu byli schopni dosáhnout při pokusu tlaku mírně pod 1 Pa. Jedním z faktorů, který by mohl hrát roli, může být to, že Piraniho tepelný vakuometr byl cejchován na vzduch, zatímco v naší aparatuře je přítomno převážně helium a jiné plyny, které kryosorpční vývěvy nečerpají. Druhou možností je, že bylo měření tlaku Piraniho vakuometrem ovlivněno teplotním gradientem, který vznikl v aparatuře mezi kryogenní vývěvou a místem, kde byl tlak měřený. Vzhledem k tomu, že naměřený údaj tlaku závisí také na  $\sqrt{T}$ , mohla se teplota přímo projevit na naměřeném tlaku.

Dalším pozorovaným jevem při tomto měření byl tlakový nárůst bezprostředně po odpojení pravé kryosorpční vývěvy. Usuzujeme, že se tak stalo vzhledem k tomu, že levá vývěva uvolňovala daným teplotně-tlakovým podmínkám odpovídající množství plynu, které ale nemělo kam odcházet, jelikož pravá vývěva už byla odpojena. Tlak následně začal klesat, když jsme začali chladit levou vývěvu, jelikož byly plyny opět adsorbovány zpět do ní. Stoupnutí tlaku tedy přímo odpovídá době, jakou nám trvalo zchladit zeolity v levé vývěvě.

### 3.4.3 Porovnání obou sestavení

Z grafu na Obr. 1 je jasně patrné, že při rotačně-kryosorpčním čerpání jsme dosáhli dramaticky nižšího tlaku nežli při čerpání kryosorpčně-kryosorpčním. Jak již bylo v diskusi zmíněno, je to možná zaviněno naším pochybením a veškeré závěry tedy mohou být chybné. Předpokládejme ale, že tomu tak není. Potom je rozumné usuzovat, že bylo rotačně-kryosorpčním čerpáním dosaženo lepších výsledků vzhledem k tomu, že přečerpání ROV odčerpalo přibližně rovnoměrně všechny složky atmosferického vzduchu na podobné úrovni. Kryosorpční vývěva, která poté začala čerpat, tím pádem byla schopna odčerpát všechny plyny ještě více, až na relativně malé množství některých plynů (helium, neon, ...).

V případě předčerpávání druhou kryosorpční vývěvou se však tyto plyny z čerpaného objemu neodčerpaly téměř vůbec. Po odpojení pravé vývěvy a zahájení chlazení té levé znovu nedošlo k odčerpání těchto plynů, a proto zůstal tlak na vyšší úrovni než v předchozím sestavení.

Z příkladů spočítaných v příloze vychází, že bychom pomocí kryosorpčně-kryosorpčního čerpání měli být schopni dosahovat tlaků okolo  $10^{-6}$  Pa. Je však třeba si uvědomit, že v příkladu počítáme s čerpáním dusíku, který kryosorpční vývěvy čerpají dokonale, a ne vzduchu.

## 4 Závěr

Čerpali jsme pomocí kryosorpční vývěvy regenerované zeolity a jednostupňovou rotační olejovou vývěvou.

Předčerpání ROV jsme nahradili další kryosorpční vývěvou a po menších problémech jsme si vyzkoušeli dvoustupňové kryosorpční čerpání.

Porovnali jsme výsledky dosažené pomocí obou metod a podali jsme kvalitativní vysvětlení.

Diskutovali jsme vliv teploty v různých místech sestavy na měření tlaku.

Do protokolu jsme spočítali příklady ze skript, viz přílohy.

## 5 Použitá literatura

- [1] Kolektiv KF, *Chyby měření* [Online], [cit. 19. prosince 2014]  
<http://praktikum.fjfi.cvut.cz/documents/chybynav/chyby-o.pdf>
- [2] Král, J.: *Cvičení z vakuové techniky*, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1996
- [3] J. Mikulčák a kol., *Matematické, fyzikální a chemické tabulky & vzorce*. Prometheus, Praha 2009.  
ISBN 978-80-7196-264-9

# Přílohy

## 5.1 Příklady

### 5.1.1 Příklad 1

**Zadání:** Recipient o objemu 20 litrů je čerpán jednou kryosorpční výměnou. Ve výměně je 500 g zeolitu typu 5A. Aparatura s regenerovanými zeolity v kryosorpční výměně je na počátku naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku a teplotě 20 °C. Potom jsou zeolity ochlazeny na −195 °C. Za předpokladu těsné aparatury a při zanedbání desorpce ze stěn recipientu určete dosažitelný mezní tlak.

Z grafu na Obr. 2 je možné odečíst hodnotu

$$Q(20\text{ °C}, 10^5\text{ Pa}) = 10^3\text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}. \quad (5.1)$$

Dosadíme-li tyto hodnoty do vztahu (1), dostaneme rovnici (v jednotkách Pa · l)

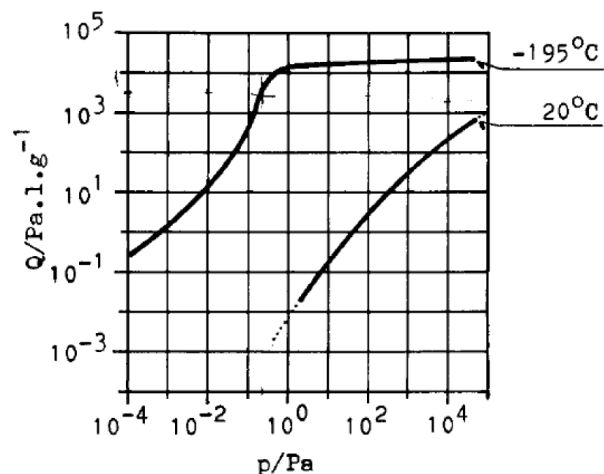
$$10^5 \cdot 20 + 500 \cdot 1000 = p_2 \cdot 20 + 500 \cdot Q(-195\text{ °C}, p_2). \quad (5.2)$$

Zanedbáme-li vzhledem k předpokladu malé velikosti  $p_2$  první člen na pravé straně, dostaneme

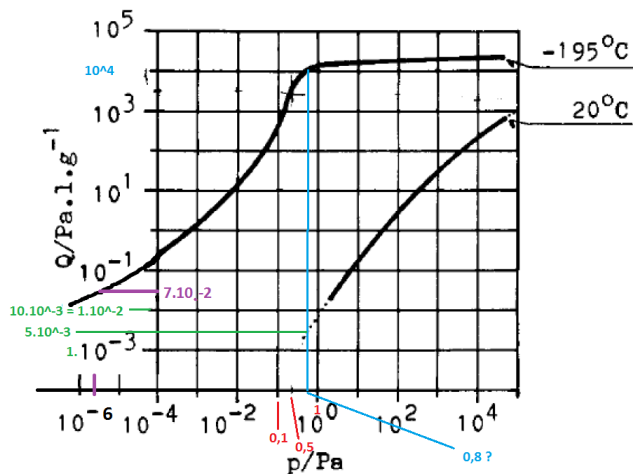
$$Q(-195\text{ °C}, p_2) = 5 \cdot 10^3\text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}, \quad (5.3)$$

z čehož plyne hledaný výsledek jako

$$p_2 = 0,5\text{ Pa}. \quad (5.4)$$



Obr. 2: Závislost množství dusíku adsorbovaného na zeolitu typu 5A na tlaku  $p$  nad zeolitem pro 20 °C a −195 °C - převzato z [2].



Obr. 3: Schématický náčrt vedlejšího grafu pro myšlenkovou extrapolaci hodnot (vlastní tvorba).

### 5.1.2 Příklad 2

**Zadání:** Recipient o objemu 20 litrů je čerpán dvoustupňově kryosorpčními vývěvami. Každá ze dvou vývěv obsahuje 250 g zeolitu typu 5A. Aparatura s regenerovanými zeolity ve vývěvách je na počátku naplněna dusíkem a ponechána, aby se v ní ustálily poměry při atmosférickém tlaku a 20 °C. Potom jsou zeolity v první vývěvě ochlazeny na −195 °C, přičemž druhá, nechlazená vývěva je spojena s recipientem. Po delší době, až se nastaví nová rovnováha mezi dusíkem adsorbovaným v teplých zeolitech, dusíkem adsorbovaným ve studených zeolitech a plynným dusíkem v aparatuře, oddělí se první vývěva se studenými zeolity od recipientu. Objem aparatury se bude dále čerpat zeolity ve druhé vývěvě, která se ochladí na −195 °C. Za předpokladu těsné aparatury a při zanedbání desorpce ze stěn a zanedbání objemu odstavené první vývěvy určete tlak dusíku v aparatuře po prvním stupni čerpání a oceňte konečný mezní tlak v recipientu.

Opět budeme vycházet ze vztahu (1). Pokud analogicky předchozí úloze dosadíme pro první ochlazení, dostaneme

$$p_A \cdot V + 2 \cdot M \cdot Q(20 \text{ }^\circ\text{C}, p_A) = p_2 \cdot V + M \cdot Q(20 \text{ }^\circ\text{C}, p_2) + M \cdot Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_2) \quad (5.5)$$

a vzhledem k odhadu dostatečně nízkého tlaku můžeme opět zanedbat první a druhý člen na pravé straně. Z Obr. 2 můžeme (stejně jako v prvním příkladě) odečíst hodnotu

$$Q(20 \text{ }^\circ\text{C}, 10^5 \text{ Pa}) = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}, \quad (5.6)$$

což nás přivede k rovnici

$$10^5 \cdot 20 + 2 \cdot 250 \cdot 10^3 = 250 \cdot Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_2), \quad (5.7)$$

z čehož jde vyjádřit za pomoci Obr. 2

$$Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_2) = 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \implies p_2 = 0,8 \text{ Pa}, \quad (5.8)$$

což nás podle stejného grafu zavede ke zjištění, že

$$Q(20 \text{ }^\circ\text{C}, p_2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}. \quad (5.9)$$

Následným dosazením do rovnice (1) pro druhé zchlazení dostáváme

$$p_2 \cdot V + M \cdot Q(20 \text{ }^\circ\text{C}, p_2) = p_3 \cdot V + M \cdot Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_3), \quad (5.10)$$

což v číslech odpovídá (při zanedbání prvního členu na pravé straně) rovnici

$$0,8 \cdot 20 + 250 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 250 \cdot Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_3), \quad (5.11)$$

ze které vyplývá

$$Q(-195 \text{ }^\circ\text{C}, p_3) = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1}. \quad (5.12)$$

Pro takovouto hodnotu již na grafu tlak neodečteme, ale můžeme při myšlenkové extrapolaci dospět k hodnotě  $p_3 \approx 10^{-6} \text{ Pa}$ , jak je ilustrováno na schématickém nákrese na Obr. 3. Ze stejného obrázku je ale vidět, že bychom při vhodném domalování křivky mohli dospět k (i řádově) jiným hodnotám. Tento výsledek proto bereme pouze jako orientační.

## 5.2 Tabulky a grafy

$p$ [Pa]	$t$ [s]
1,00E+05	0,00
5,00E+04	4,23
2,00E+04	8,11
1,00E+04	12,67
5,00E+03	17,77
2,00E+03	23,88
1,00E+03	35,18
5,00E+02	50,98
2,00E+02	81,34
1,00E+02	145,11
5,00E+01	282,90
2,00E+01	534,00
1,00E+01	560,00
5,00E+00	590,00
2,00E+00	664,00
1,00E+00	714,02
5,00E-01	800,73
2,00E-01	915,37
1,00E-01	1068,97
1,00E-02	1742,38

Tab. 2: Naměřené hodnoty za rotačně-kryosorpčního čerpání;  $p$  je tlak naměřený Piraniho vakuometrem,  $t$  čas.

$p$ [Pa]	$t$ [s]
1,00E+05	0,00
5,00E+04	91,70
2,00E+04	262,23
1,00E+04	334,43
5,00E+03	369,83
2,00E+03	408,61
1,00E+03	449,19
5,00E+02	484,79
2,00E+02	535,96
1,00E+02	586,23
5,00E+01	664,72
2,00E+01	830,11
1,00E+01	1200,95
5,00E+00	2183,57
2,00E+02	2691,11
1,00E+02	2759,82
5,00E+01	2833,24
2,00E+01	2948,68
1,00E+01	3040,30
5,00E+00	3179,69
2,00E+00	3534,09
1,00E+00	3829,66

Tab. 3: Naměřené hodnoty za kryosorpčně-kryosorpčního čerpání;  $p$  je tlak naměřený Piraniho vakuometrem,  $t$  čas.