

Diplomarbeit

Vergleich von Chemviron SCII Aktivkohle und Zeolith Typ Linde 13X als Adsorptionsmaterialien in einem CCD Kryostaten

von

Jürgen Hose

Matrikelnummer : 07211097

Fachhochschule München

Fachbereich Physikalische Technik

1. Betreuer : Prof. Dr. Stefan Sortier

2. Betreuer : Prof. Dr. Ursula Koch

am

European Southern Observatory

Karl-Schwarzschild-Str. 2

85748 Garching

Betreuer : Dipl. Ing (FH) Sebastian Deiries

Inhalt

	Seite
Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	5
1. Einleitung	
1.1. Zielsetzung	7
1.2. Überblick	8
2. Theoretische Grundlagen der Adsorption	
2.1. Einführung	10
2.2. Adsorptions- und Desorptionskinetik	
2.2.1. Adsorptionsrate	12
2.2.2. Desorptionsrate	13
2.3. Mono-Schicht-Adsorption; Langmuirsche Adsorptionsisotherme	13
2.4. Mehr-Schicht-Adsorption; Brunauer-Emmett-Teller-(BET) Isotherme	15
2.5. Physisorption von mikroporösen Festkörpern	16
3. Die untersuchten Adsorptionsmaterialien	
3.1. Zeolith Typ Linde 13X	
3.1.1. Allgemeine Eigenschaften	19
3.1.2. Adsorption von Stickstoff	22
3.1.3. Adsorption von Wasser	24
3.1.4. Regenerationseigenschaften	24
3.2. Kokosnußaktivkohle Chemviron SCII	
3.2.1. Allgemeine Eigenschaften	25
3.2.2. Adsorption von Stickstoff	26
3.2.3. Adsorption von Wasser	27

	Seite
4. Der Messaufbau	
4.1. Überblick	28
4.2. Der CCD Kryostat	31
4.3. Der Pumpstand	34
4.4. Das Kontroll- und Steuerinstrument Crymac	35
4.4.1. Die Temperaturregler	35
4.4.2. Das Vakuummeter	36
4.4.3. Die RS 485/ RS 232 Konverter	36
4.5. Das Quadrupolmassenspektrometer (QMS)	36
4.6. Die PC Messkarte	37
4.7. Das HV-Eckventil	37
4.8. Die Software	
4.8.1. Das LabView Programm Crysupavac	37
4.8.2. Das LabView Programm valve	39
5. Messung des Ad- und Desorptionsverhaltens	
5.1. Vorgehensweise	40
5.2. Desorptionsverhalten	41
5.3. Adsorptionsverhalten	43
5.4. Temperaturabhängigkeit des Gewichtverlustes	45
6. Kryostatmessungen	
6.1. Vorgehensweise	46
6.2. Messung ohne Adsorptionsmaterial	47
6.3. Messungen mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien	54
6.4. Regeneration	66
6.5. Messungen mit regenerierten Adsorptionsmaterialien	68
7. Zusammenfassung und Ausblick	
7.1. Regeneration	80
7.2. Abkühlen	80
8 Literaturverzeichnis	82

A. Anhang

A.1. LabView Programm Crysopavac.vi	83
A.2. LabView Programm massspectro3.vi	90
A.3. LabView Programm TPG252.vi	93
A.4. LabView Programm CN_76000without_error.vi	94
A.5. LabView Programm WriteRead.vi	95
A.6. LabView Programm timetrans.vi	96
A.7. LabView Programm valve.vi	97

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

A_{Ad}	Fläche des Adteilchens
$a_0.. a_2$	Fittungskoeffizienten
C_L	Konstante der Langmuir-Isothermen
C_{BET}	Konstante der BET-Isothermen
\bar{c}	mittlere Teilchengeschwindigkeit des Adsorptivs
E	molare Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorptiv
E_{Ad}	molare Adsorptionsenergie
E_{Des}	molare Desorptionsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
G_p	prozentuale Gewichtsänderung
H	Haftwahrscheinlichkeit
H_0	konstante Haftwahrscheinlichkeit an einer unbesetzten Stelle der Festkörperoberfläche für ein Adteilchen
j_{Ad}	flächenbezogene Adsorptionsrate
j_{Des}	flächenbezogene Desorptionsrate
k_B	Boltzmann-Konstante
M	molare Masse des Adsorptivs
N	empirische Konstante der Dubinin-Astakow-Gleichung
N_A	Avogadro-Konstante
n	Teilchenanzahldichte des Adsorptivs
n_{mono}	maximal flächenbezogene Anzahldichte einer mono- molekularen Schicht
\tilde{n}	flächenbezogene Teilchenanzahldichte
p	Gasdruck des Adsorptivs
p_0	Standarddruck (760 Torr, 1013,08 mbar)
$p_{Äq}$	Äquilibriumdruck
p_C	kritischer Druck des Adsorptivs
p_s	Sättigungsdampfdruck
R	molare Gaskonstante
S	Oberfläche des Adsorbens
STP	<u>Standard Temperature Pressure</u>
T	Temperatur des Adsorptivs
T_0	Standardtemperatur (273,15 K)
T_C	kritische Temperatur des Adsorptivs
T_w	Temperatur des Adsorbens
t	Zeit
W	adsorbiertes Volumen pro Masse des Adsorbens
W_0	gesamtes Mikroporenvolumen pro Masse des Adsorbens

Θ	Bedeckungsgrad				
Λ_V	molare Verdampfungswärme				
τ	mittlere Verweilzeit der Festkörperoberfläche	der	Adteilchen	auf	der
ν_0	Schwingungsfrequenz der Festkörperoberfläche	der	Adteilchen	auf	der

1. Einleitung

1.1 Zielsetzung

In meiner Diplomarbeit werden die zwei Adsorptionsmaterialien *Zeolith Typ Linde 13X* und *Kokosnussaktivkohle Chemviron SCII* (s. Kapitel 3) in einem CCD Kryostaten hinsichtlich ihrer *Adsorptionseigenschaften* von Gasen untersucht (s. Kapitel 6).

Zu diesem Zweck wird ein Prüfstand für den Kryostaten aufgebaut (s. Kapitel 4). Dieser umfasst die Software für die automatische Datenauslesung und -abspeicherung und die Regelung des Druckes im Kryostaten. Außerdem wird ein Quadrupolmassenspektrometer, das zur Restgasanalyse im Kryostaten dient, angesteuert und ausgelesen.

Der Kryostat dient zur Kühlung einer CCD Kamera und wird mit flüssigen Stickstoff (LN₂) betrieben. Der CCD Chip befindet sich im Vakuumbereich des Kryostaten und ist durch ein Sichtfenster für Licht zugänglich.

Die Adsorptionsmaterialien befinden sich ebenfalls dort in einem kleinen metallischen Behälter und dienen als Adsorptionspumpe. Diese wird während des Betriebes des Kryostaten auf ca. -160°C gekühlt.

Sie hat dabei die Aufgaben das Vakuum im Kryostaten möglichst lange aufrechtzuerhalten und die Konzentration schädlicher Komponenten im Restgas, wie z.B. *Wasser* und *Kohlenwasserstoffe*, möglichst gering zu halten.

Der zweite Punkt ist vor allem deswegen von Bedeutung, da diese Komponenten sich ansonsten auf den kalten CCD Chip niederschlagen können. Dies beeinträchtigt deren Empfindlichkeit vor allem im UV-Bereich.

Neben den schon genannten Kriterien ist auch die *Regenerierbarkeit* der Adsorptionsmaterialien sehr wichtig (s. Kapitel 5). Diese werden nämlich nach einer gewissen Betriebszeit des Kryostaten von den aufgenommenen Gasen gesättigt. Diese Gase müssen durch Aufwärmen der Adsorptionspumpe und gleichzeitigem Abpumpen des Kryostaten entfernt werden.

Dazu ist die Adsorptionspumpe im Kryostaten mit einer kleinen Widerstandsheizung ausgestattet.

Bei der Regeneration im Kryostaten ist zu beachten, daß bei der Erwärmung der Adsorptionspumpe die austretenden Gase den CCD Chip nicht verunreinigen.

Meine Untersuchungen umfassen also neben den Adsorptionseigenschaften auch die Regenerationseigenschaften der Adsorptionsmaterialien.

1.2 Überblick

Kapitel 2 beschäftigt sich zunächst mit den theoretischen Grundlagen der Adsorption von Gasen an Festkörpern.

Nach einer Einführung in Abschnitt 2.1 findet dort eine Behandlung der Ad- und Desorptionskinetik in Abschnitt 2.2 statt.

Abschnitt 2.3 befasst sich mit der einfachsten Theorie der Adsorption von Gasen auf Festkörperoberflächen, der sog. Langmuirschen Adsorptionstheorie.

Während diese Theorie maximal eine monomolekulare Bedeckung auf der Festkörperoberfläche beschreiben kann, umfasst die BET-Theorie auch eine mehrschichtige Adsorption. Diese wird kurz in Abschnitt 2.4 behandelt.

Die Adsorption von Gasen durch mikroporöse Stoffe, wie z.B. Aktivkohle und Zeolith, wird in Abschnitt 2.5 besprochen.

Dort wird eine empirische Theorie nach Dubinin und Astakow vorgestellt, die für die Beschreibung der Adsorption von Gasen durch diese Stoffe gut geeignet ist.

In Kapitel 3 werden nun die untersuchten Stoffe Zeolith Typ Linde 13X und Kokosnußaktivkohle Chemviron SCII vorgestellt.

Neben den allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften wird dort insbesondere die Adsorption von Stickstoff und Wasser durch diese Stoffe behandelt. Außerdem wird für das Zeolith auch noch dessen Regenerationseigenschaften kurz erläutert.

Kapitel 4 beschäftigt sich nun mit der Beschreibung des Messaufbaus. Nach einem kurzen Überblick werden dort alle Hard- und Softwarekomponenten erklärt.

Das Ad- und Desorptionsverhalten der Adsorptionsmaterialien wird in Kapitel 5 untersucht.

Nach einer kurzen Erörterung der Vorgehensweise in Abschnitt 5.1 wird in Abschnitt 5.2 das Desorptionsverhalten der Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuumofen beschrieben.

Anschließend wird in Abschnitt 5.3 deren Adsorptionsverhalten bei Raumbedingungen dargestellt.

Zuletzt wird in Abschnitt 5.4 der Gewichtsverlust bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuumofen besprochen.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle und des Zeoliths bei Verwendung als Adsorptionspumpe im Kryostaten.

Nach einer kurzen Beschreibung der Vorgehensweise bei den Messungen in Abschnitt 6.1 wird in Abschnitt 6.2 zunächst die Messung gezeigt,

in der der Kryostat ohne Adsorptionsmaterial abgekühlt wird.

Anschließend werden in Abschnitt 6.3 die Messungen mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien vorgestellt.

Abschnitt 6.4 beschäftigt sich mit der Regeneration der Adsorptionspumpe mit den zu untersuchenden Substanzen im Kryostaten.

Die Messungen mit den regenerierten Adsorptionsmaterialien werden schließlich in Abschnitt 6.5 dargelegt.

Kapitel 7 gibt eine kurze Zusammenfassung der Resultate und einen Ausblick auf weitere Versuche.

In Kapitel 8 folgt das Verzeichnis der verwendeten Literatur

Im Anhang A sind die entworfenen LabView Programme enthalten.

2. Theoretische Grundlagen der Adsorption

2.1 Einführung

Befindet sich eine Festkörperoberfläche in einem Gas, so treffen laufend Teilchen aus der Gasphase auf diese und bleiben an ihr haften. Diesen Vorgang nennt man *Adsorption*. In diesem Zusammenhang wird der Festkörper als *Adsorbens*, die Teilchen in der Gasphase als *Adsorptiv* und die Adteilchen, die an dem Festkörper haften geblieben sind, als *Adsorbat* bezeichnet [1].

Der umgekehrte Vorgang, daß Teilchen von der Festkörperoberfläche entweichen, wird *Desorption* genannt.

Die Kräfte, die die Haftung der Adteilchen an der Festkörperoberfläche hervorrufen, können unterschiedlicher Natur sein. Man unterscheidet hierbei zwischen *Chemisorption* und *Physisorption*.

Bei der *Chemisorption* geht das Adsorbens mit dem Adteilchen eine chemische Bindung ein. Die Bindungsenergie ist dabei hoch und der Vorgang ist irreversibel.

Im Gegensatz dazu ist bei der *Physisorption* das Adsorbat nur schwach an das Adsorbens gebunden. Die hierbei wirkenden Kräfte sind *Dipol- oder van der Waals-Kräfte*.

Im Folgenden beschäftigen wir uns ausschließlich mit ihr, da die von mir untersuchten Adsorptionsmaterialien lediglich eine physikalische Bindung mit den Adteilchen eingehen.

Die Energie, die bei der Adsorption frei wird, ist die *Adsorptionsenergie* E_{Ad} . Sie liegt in der Größenordnung von 0,3 eV je Teilchen. Umgekehrt wird zur Desorption eine Energie benötigt, die *Desorptionsenergie* E_{Des} . Sie entspricht der Adsorptionsenergie E_{Ad} .

Die Adteilchen können auch in das Adsorbens eindiffundieren.

Man spricht dann von der *Absorption*. Allgemein spricht man von *Sorption*, wenn man über die relativen Anteile der genannten Effekte keine Aussage machen kann.

Das Adsorbat kann auf der Oberfläche des Adsorbens eine monomolekulare Schicht bilden. Die maximale flächenbezogene Anzahldichte dieser Schicht wird hierbei mit n_{mono} bezeichnet.

Sie hängt von der Größe der Atome ab.

Bei geringerer als monomolekularer Bedeckung mit der Flächenanzahldichte $\tilde{n} < n_{\text{mono}}$ ist der Bedeckungsgrad Θ somit

$$\Theta = \frac{\tilde{n}}{n_{\text{mono}}} \quad (1)$$

Bauen sich über der ersten monomolekularen Schicht weitere Schichten auf, so sind die Adsorptionskräfte zwischen diesen gegeben durch die Kräfte zwischen den Adteilchen. Die Desorptionsenergie dieser Schichten entspricht daher etwa der *Verdampfungswärme* Λ_v des Adsorptivs.

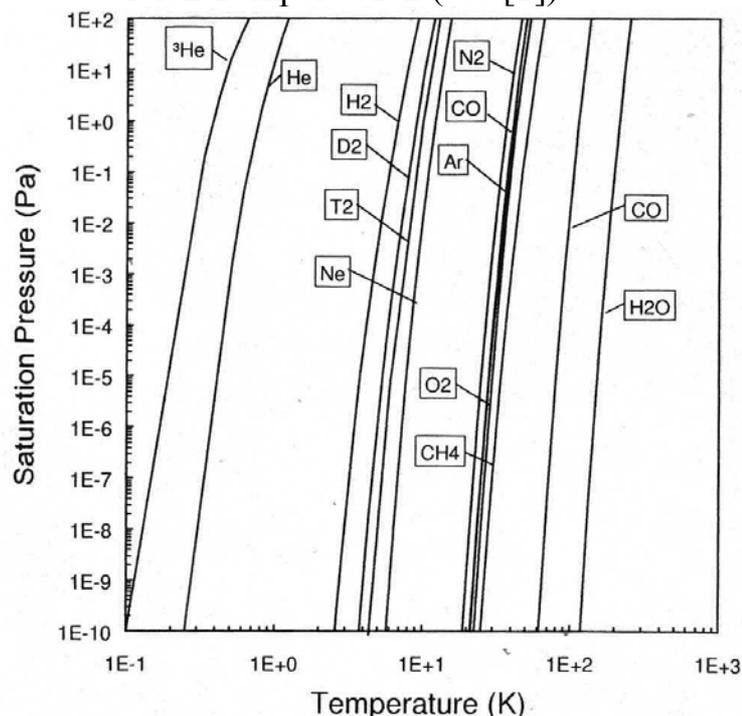
Ist der Gasdruck des Adsorptivs groß genug, so bauen sich viele Adsorptionsschichten übereinander auf. In diesem Fall spricht man von *Kondensation*.

Der Druck, der über den kondensierten Schichten entsteht, entspricht daher dem Sättigungsdampfdruck des Adsorbats bei der Temperatur des Adsorbens.

Abb. 1 zeigt die Sättigungsdampfdrücke vakuumtechnisch wichtiger Gase bei tiefen Temperaturen (aus [2]).

Dabei ist der Sättigungsdampfdruck (Saturation pressure) verschiedener Gase in Pa gegen die Temperatur (Temperature) in K aufgetragen.

Abb.1 : Sättigungsdampfdruck vakuumtechnisch wichtiger Gase bei tiefen Temperaturen (aus [2]).



Im Prinzip können sich beliebig viele kondensierte Schichten aufbauen. Allerdings nimmt mit der Schichtdicke die Temperatur an der Oberfläche des Adsorbats zu, so daß diesem Prozess Grenzen gesetzt sind.

Im folgenden Abschnitt wird die Theorie der monomolekularen Bedeckung erörtert.

2.2 Adsorptions- und Desorptionskinetik

2.2.1 Adsorptionsrate

Die einfachste Theorie der Adsorption eines Gases an einer Festkörperoberfläche stammt von *Langmuir*.

Er macht die Annahme, daß das Adsorptiv nur auf einer unbesetzten Stelle der Festkörperoberfläche haften bleibt. Die *Haftwahrscheinlichkeit H* ergibt sich somit zu

$$H = H_0(1 - \Theta) \quad (2)$$

H_0 ist dabei die als konstant angenommene Wahrscheinlichkeit mit der das Adsorptiv auf der unbesetzten Festkörperoberfläche haften bleibt. Sie hängt vom jeweiligen Adsorbens-Adsorptiv-Paar ab.

Nach dieser Theorie ist also maximal eine monomolekulare Bedeckung möglich, da dann der Bedeckungsgrad $\Theta=1$ ist und somit $H=0$ wird.

Mit dieser einfachen Einnahme wird die *flächenbezogene Adsorptionsrate*

$$j_{ad} = H_0(1 - \Theta) \frac{\bar{n}c}{4} \quad (3)$$

Hierbei ist \bar{n} die Anzahldichte des Adsorptivs und \bar{c} dessen mittlere Teilchengeschwindigkeit. Beide Größen lassen sich auch durch den Druck p und die Temperatur T des Adsorptivs ausdrücken, wobei die Adsorptionsrate dann zu

$$j_{ad} = H_0(1 - \Theta) \frac{p}{k_B} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT}} \quad (4)$$

wird.

M ist hierbei die molare Masse des Adsorptivs, R die molare Gaskonstante und k_B die Boltzmann-Konstante.

2.2.2 Desorptionsrate

Die an der Festkörperoberfläche adsorbierten Teilchen schwingen mit einer Frequenz der Größenordnung $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Wenn sie eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} > E_{\text{Des}}$ haben desorbieren die Teilchen von der Oberfläche. Nach *Boltzmann* erfüllen von \tilde{n} Teilchen der Bruchteil

$d\tilde{n} = \tilde{n} e^{\frac{-E_{\text{des}}}{RT_w}}$ diese Bedingung, so daß die flächenbezogene Desorptionsrate

$$j_{\text{des}} = \frac{d\tilde{n}}{dt} = \nu_0 \tilde{n} e^{\frac{-E_{\text{des}}}{RT_w}} \quad (5)$$

sich aus dem Produkt der Anzahl der Teilchen mit einer genügend großen Energie mit der Häufigkeit ν_0 , mit der sie sich von der Oberfläche wegbewegen, ergibt. T_w ist hierbei die Temperatur des Adsorbens.

Die mittlere Verweilzeit τ der Adteilchen auf der Oberfläche errechnet sich aus Gl. (5) zu

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_{\text{des}}}{RT_w}} \quad (6)$$

2.3 Mono-Schicht-Adsorption; Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Das Adsorptionsgleichgewicht wird erreicht, wenn die Adsorptionsrate (4) gleich der Desorptionsrate (5) entspricht. Setzt man beide gleich und löst nach Θ auf, so ergibt sich die Gleichung der *Langmuir-Isothermen* zu

$$\Theta = \frac{\tilde{n}}{n_{\text{mono}}} = \frac{p_{\text{Äq}} \cdot C_L}{1 + p_{\text{Äq}} C_L} \quad (7)$$

mit

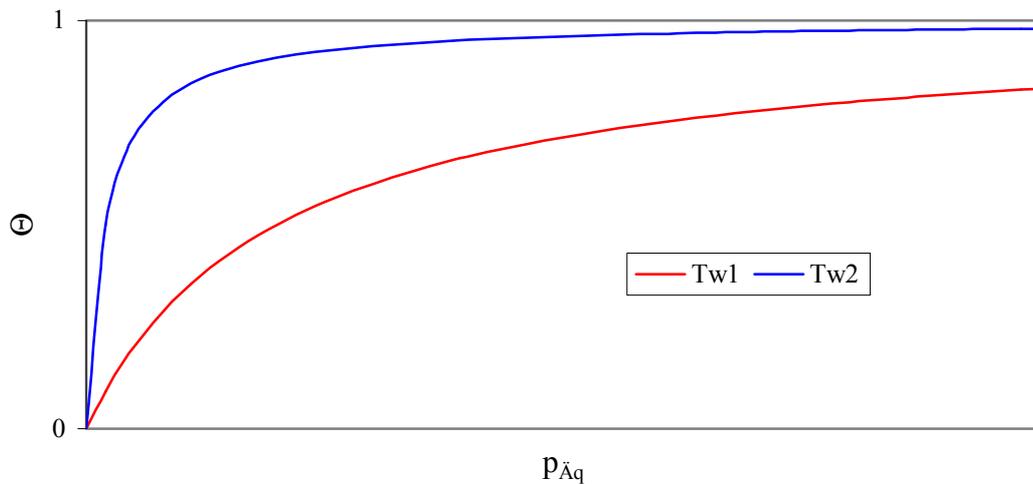
$$C_L = \frac{N_A H_0 e^{\frac{E_{\text{des}}}{RT_w}}}{n_{\text{mono}} \nu_0 \sqrt{2\pi RT \cdot M}} \quad (7a)$$

wobei sowohl ν_0 als auch E_{Des} vom Bedeckungsgrad Θ und der Temperatur T_w des Adsorbens abhängen können. $p_{\text{Äq}}$ ist dabei der *Äquilibriumdruck* und N_A die Avogadro-Konstante.

Der Äquilibriumdruck stellt sich in einem das Adsorbens enthaltenden geschlossenen Behälter ein, wenn die Adsorptionsrate der Desorptionsrate entspricht, d.h. wenn in der gleichen Zeit genausoviel Gas vom Adsorbens aufgenommen wie in den Behälter wieder abgegeben wird.

Der charakteristische Verlauf des Isotherme für zwei unterschiedliche Temperaturen ist in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 2 : Qualitativer Verlauf der Langmuir-Isothermen nach Gl. (7) für zwei verschiedene Temperaturen $T_{w2} < T_{w1}$



Hierbei ist der Bedeckungsgrad θ gegen den Äquilibriumdruck $p_{\text{Äq}}$ bei der Temperatur T_w des Adsorbens aufgetragen.

Der Bedeckungsgrad Θ geht dabei mit zunehmenden Druck $p_{\text{Äq}}$ gegen 1, d.h. es ist maximal eine monomolekulare Bedeckung möglich.

Wie man aus der Abbildung erkennt nimmt das Adsorbens mit abnehmender Temperatur mehr Gas auf.

Darauf beruht der Effekt einer Adsorptionspumpe : Wird diese abgekühlt, so nimmt sie Gas aus dem Behälter auf und der Druck in diesem fällt ab.

In der Praxis bauen sich mit zunehmendem Druck jedoch noch weitere Schichten über der ersten Schicht auf. Ein Ansatz, der diesen Vorgang beschreibt, ist die *BET-Theorie*.

2.4 Mehr-Schicht-Adsorption; Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Isotherme

Bauen sich auf der ersten monomolekularen Schicht mit zunehmenden Druck weitere Schichten auf, so bedeutet dies, daß der Bedeckungsgrad $\theta > 1$ wird.

Eine Theorie, die diesen Vorgang beschreibt, stammt von *Brunauer*, *Emmett* und *Teller*. Sie gilt recht gut, solange der Gasdruck p des Adsorptivs klein gegenüber dem Sättigungsdampfdruck p_s des kondensierten Adsorptivs ist.

Gelten für die erste Schicht die im vorigen Abschnitt genannten Parameter, setzt man für die weiteren Schichten anstelle der Desorptionsenergie E_{Des} die Verdampfungswärme Λ_V und einen anderen Vorfaktor τ' . Durch eine relativ einfache Summation erhält man die *BET-Isotherme*

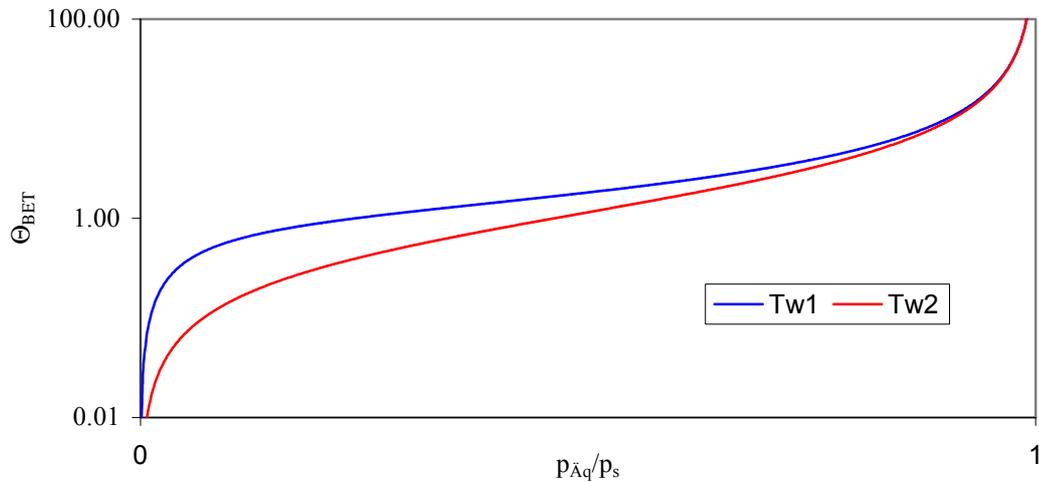
$$\Theta_{BET} = \frac{\tilde{n}}{n_{mono}} = \frac{p_{\ddot{A}q} \cdot C_{BET}}{\left(p_s - p_{\ddot{A}q} \right) \left(1 + (C_{BET} - 1) \frac{p_{\ddot{A}q}}{p_s} \right)} \quad (8)$$

Hierbei ist p_s der Sättigungsdampfdruck des Kondensats, $p_{\ddot{A}q}$ der Äquilibriumdruck des Adsorptivs und n_{mono} wie im vorangegangenen Abschnitt die Flächendichte der Teilchenanzahl bei Monobelegung.

$$C_{BET} = \frac{\tau_0}{\tau'} e^{\frac{E_{des} - \Lambda_V}{RT_w}} \quad (8a)$$

ist das Verhältnis der Verweilzeiten auf der „Adschicht“ und der „Kondenschicht“. Hierbei ist E_{Des} die molare Desorptionsenergie, Λ_V die molare Verdampfungswärme und R die molare Gaskonstante. Gl.(8) ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

Abb. 3 : Prinzipieller Verlauf der BET-Adsorptionsisotherme nach Gl.(8) für zwei verschiedenen Temperaturen $T_{w1} < T_{w2}$



In der Abbildung ist der Äquilibriumdruck $p_{\ddot{A}q}$ auf den Sättigungsdampfdruck p_s des Adsorbats bei der Temperatur T_w des Adsorbens bezogen.

Für $p_{\ddot{A}q} = p_s$ geht $\Theta_{BET} \rightarrow \infty$, für $p_{\ddot{A}q} \ll p_s$ ist $\Theta_{BET} \propto p_{\ddot{A}q}$

(Henry-Isotherme).

Dazwischen existiert eine Art Langmuirscher Sättigungsbereich.

Die bisher angestellten Überlegungen gelten für “glatte” Festkörperoberflächen.

Bei *mikroporösen* Stoffen, wie die untersuchten Substanzen Zeolith und Aktivkohle, sind andere empirische Gesetze für die Adsorption aufgestellt worden. Diese werden im nun folgenden Kapitel erörtert.

2.5 Physisorption von mikroporösen Festkörpern

Als *mikroporös* bezeichnet man Festkörper, wenn sie in ihrem inneren Hohlräume mit einem Durchmesser $d < 2\text{nm}$ ist.

Die Hohlräume haben damit Abmessungen in der Größenordnung von Atomdurchmessern. In diesen Hohlräumen können über Zugangswege Gasatome eingefangen werden. In diesem Zusammenhang spricht man besser nicht mehr von einer Adsorptionsoberfläche, sondern von einem Volumen.

Die in diesen *Mikroporen* eingefangenen Gasatome sind viel stärker an das Adsorbens gebunden als auf einer entsprechenden Oberfläche. Deshalb unterscheidet sich die Adsorption von mikroporösen Materialien deutlich von der auf “glatten” Oberflächen.

Dubin und *Astakow* (1970) stellten eine Gleichung für die Adsorptionsisotherme auf, die für Zeolithe und Aktivkohlen die besten Resultate lieferte [3,4,5]. Sie lautet

$$\frac{W}{W_0} = e^{-\left(\frac{RT_W}{E} \cdot \ln\left[\frac{p_s(T_W)}{p_{Äq}}\right]\right)^N} \quad \text{für } T_W < T_C \quad (9)$$

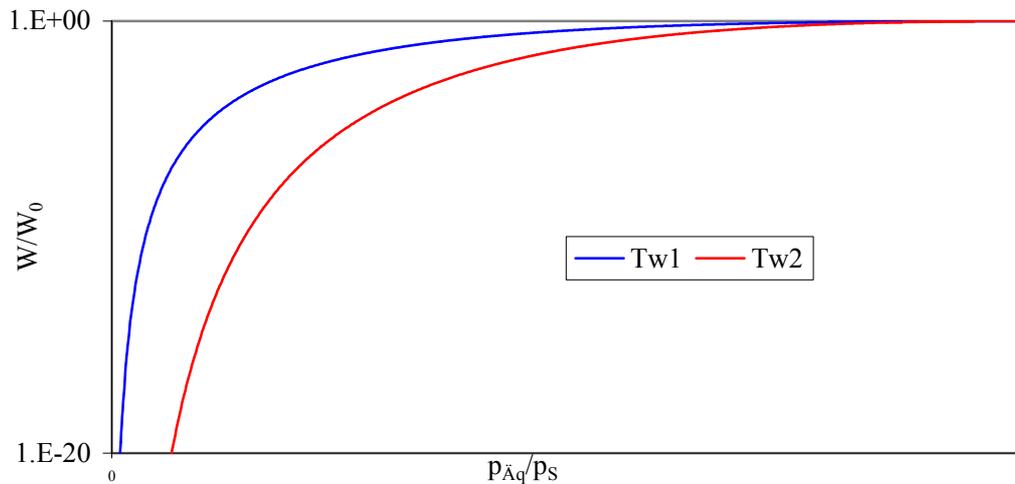
$$\frac{W}{W_0} = e^{-\left(\frac{RT_W}{E} \cdot \ln\left[\frac{T_W^2 \cdot p_C}{T_C^2 \cdot p_{Äq}}\right]\right)^N} \quad \text{für } T_W > T_C \quad (10)$$

mit

- W : adsorbiertes Volumen pro Masse des Adsorbens
- W₀ : gesamtes Mikroporenvolumen pro Masse des Adsorbens
- R : molare Gaskonstante
- T_W : Temperatur des Adsorbens
- E : molare Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorptiv
- p_s(T_W) : Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Temperatur T_W
- p_{Äq} : Äquilibriumdruck
- N : empirische Konstante
- p_C : kritischer Druck des Adsorptivs
- T_C : kritische Temperatur des Adsorptivs

Der prinzipielle Verlauf der Adsorptionsisothermen nach Gl.(9) ist in Abb. 4 für zwei verschiedene Temperaturen schematisch dargestellt.

Abb. 4 : Prinzipieller Verlauf der Dubinin-Astakow-Isothermen nach Gl. (9) für zwei verschiedene Temperaturen $T_{W1} < T_{W2}$



Man erkennt, daß bei einem festen relativen Druck p_{Aq}/p_S das kühlere Adsorbens deutlich mehr Volumen adsorbiert als das wärmere.

Die Gl.(9) bzw. (10) gelten nur für einen homogen mikroporösen Adsorptionsmaterialien, d.h., die Mikroporen haben eine einheitliche Größe.

Haben die Mikroporendurchmesser eine heterogene Verteilung, so genügt es meist über zwei Maxima der Verteilung zu integrieren, um eine gute Näherung zu erhalten. Bei Poren mit einem Durchmesser $>2\text{nm}$, die so genannten Meso- und Makroporen, lagern sich die Gasatome an den Innenwänden dieser Schicht für Schicht an. Zur Darstellung hierfür ist die BET-Gleichung geeignet.

Bei im Vergleich zum Sättigungsdampfdruck niedrigen Drücken werden jedoch zunächst aufgrund der höheren Bindungsenergien die Mikroporen gefüllt, und anschließend erst die Meso- und Makroporen. Aus Gl.(9) läßt sich auch leicht die Oberfläche S des Adsorbens unter der Annahme monomolekularer Bedeckung berechnen :

$$S = \frac{p_0 W_0}{RT_0} \cdot N_A \cdot A_{Ad} \quad (11)$$

Hierbei sind p_0 der Druck und T_0 die Temperatur auf die das adsorbierte Gasvolumen bezogen ist. Meistens bezieht sich dieses auf 760 Torr (1013,08 mbar) und 0°C (273,15 K), was mit STP (Standard Temperature Pressure) abgekürzt wird.

A_{Ad} ist hierbei die Fläche, die das Adteilchen auf der Oberfläche des Adsorbens einnimmt. S hängt somit von der Größe der adsorbierten Atome bzw. Moleküle ab.

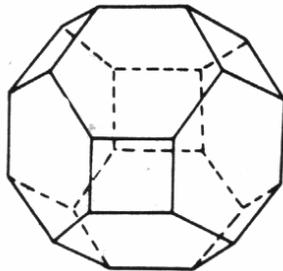
3. Die untersuchten Adsorptionsmaterialien

3.1 Zeolith Typ Linde 13X

3.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Zeolith Typ Linde 13X hat die Summenformel $\text{Na}_{86}((\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106})$ [5,6,7]. Es ist ein Aluminosilikat, das aus kristallinen AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern als den primären Bausteinen aufgebaut ist, wobei zum Ausgleich der negativen Ladung des AlO_4 -Tetraeders Metall-Ionen des Natriums eingebaut sind. Aus diesen Baueinheiten werden Kubooktaeder geformt (Abb.5).

Abb.5 : Kubooktaeder (aus [5])

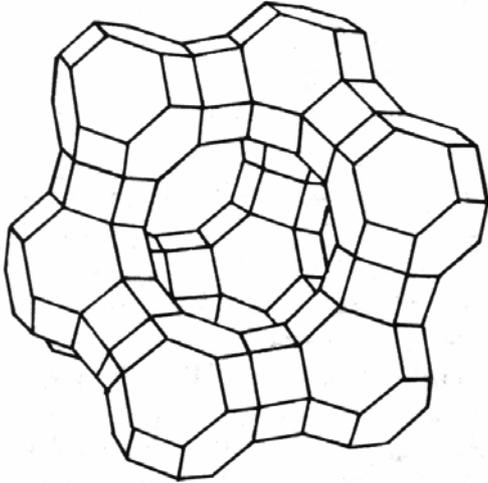


Beim Zeolith 13X sind die sechseckigen Flächen über Prismen miteinander verbunden, deren Inneres über Öffnungen von 0,74 nm zugänglich ist (Abb.6).

Es können jedoch noch Moleküle mit einem Durchmesser von 1 nm aufgrund ihrer Elastizität und kinetischer Effekte hindurchgelangen, weshalb meist ein effektiver Öffnungsdurchmesser von 1 nm für diesen Typ angegeben wird. Größere Moleküle werden nicht mehr adsorbiert, weshalb die Zeolithe häufig als Molekularsiebe bezeichnet werden.

Die effektiven Porenöffnungen technisch wichtiger Molekularsiebe sind in Tab. 1 angegeben.

Abb.6 : Käfig des Molekularsiebes Typ X (aus [5])



Tab. 1 : Effektive Porenöffnung technisch wichtiger Molekularsiebe (aus [5])

Struktur	Kationen	effektive Porenöffnung (10^{-10} m)
A	Na^+	4,2
A	Ca^{2+}	5,0
A	K^+	3,8
10X	Ca^{2+}	8
13X	Na^+	9-10
Y	Na^+	9-10
ZSM 5	Na^+	6

Die kritischen Moleküldurchmesser, bis zu der noch eine Adsorption stattfindet, sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2 : Kritische Moleküldurchmesser für die Adsorption (aus [5])

Molekül	Kritischer Durchmesser (10 ⁻¹⁰ m)	Molekül	Kritischer Durchmesser (10 ⁻¹⁰ m)
He	2	C ₂ H ₄	4,25
Ne	3,2	C ₂ H ₆	4,44
Ar	3,83	H ₂ O	2,6
Kr	3,94	CH ₃ OH	3,0
Xe	4,37	CO	3,2
CH ₄	4,0	CO ₂	2,8
CF ₄	5,33	C ₂ F ₆	5,33
CCl ₄	6,88	C ₂ Cl ₆	6,88
CBr ₄	7,46	C ₃ H ₈ +>	
Cl ₂	8,22	n-Paraffine	4,9
C(CH ₃) ₄	6,88	i-C ₄ H ₁₀ +>	
SF ₆	6,7	i-Paraffine	5,6
NH ₃	3,8	Cyclopropan	5,0
C ₂ F ₆	5,33	C ₄ H ₈	5,1
H ₂	2,4	cyclo-C ₅ H ₁₀	4,35
N ₂	3,0	C ₆ H ₆	6,7
O ₂	2,8	H ₂ S	3,6
C ₂ H ₂	2,4		

Die Zeolithkristalle werden mit einem Lehm binder versetzt und zu Stäbchen und Kugeln granuliert. Zur Aktivierung muß das Kristallwasser durch Trocknung bei hohen Temperaturen aus den Hohlräumen getrieben werden.

Die Adsorptionseigenschaften der Molekularsiebe beruhen auf dem großen inneren Volumen, auf hohen elektrostatischen Adsorptionskräften und auf dem Molekularsiebeffekt.

In Tab.3 sind einige wichtige technischen Daten des verwendeten Molekularsiebs zusammengefasst (aus [5]).

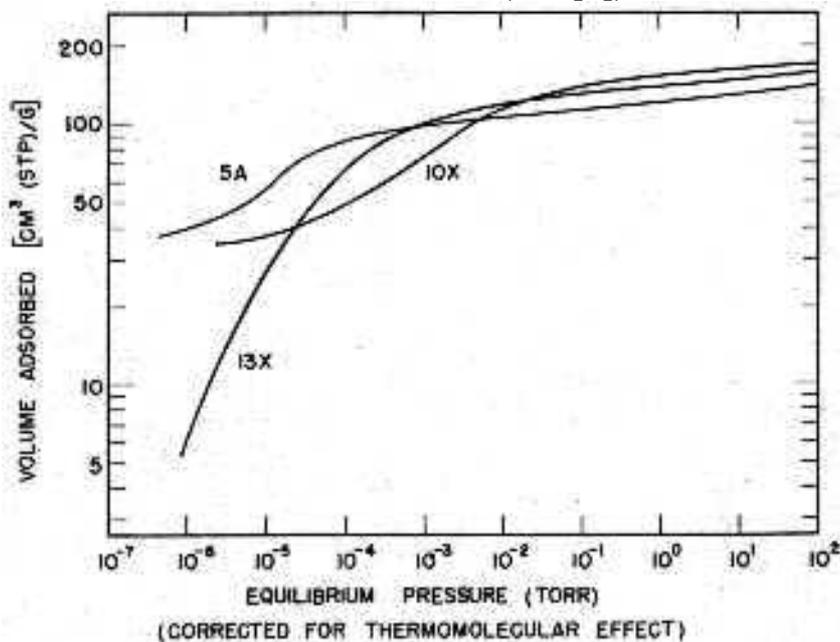
Tab.3 : Technische Daten des Molekularsiebs Typ X (aus [5])

Charakteristische Größe	Zahlenwert
Partikelform	zylindrisch 1x4 mm
Wahre Dichte ρ	2600 kg/m ³
Scheinbare Dichte ρ_s	1100 kg/m ³
Schüttdichte	ca. 0,7 g/cm ³
Makroporenvolumen (r>10-300 nm)	0,4 cm ³ /g
Mikroporenvolumen (r<1nm)	0,3 cm ³ /g
Spezifische Wärme c	0,8 bis 0,9 kJ/kg/K
Wärmeleitfähigkeit λ	0,58 W/mK

3.1.2 Adsorption von Stickstoff

Die Adsorptionsisothermen verschiedener Zeolithe für Stickstoff bei 77,3 K zeigt Abb.7 (aus [8]).

Abb.7 : Adsorptionsisothermen verschiedener Zeolithe für Stickstoff bei 77,3 K (aus [8]).

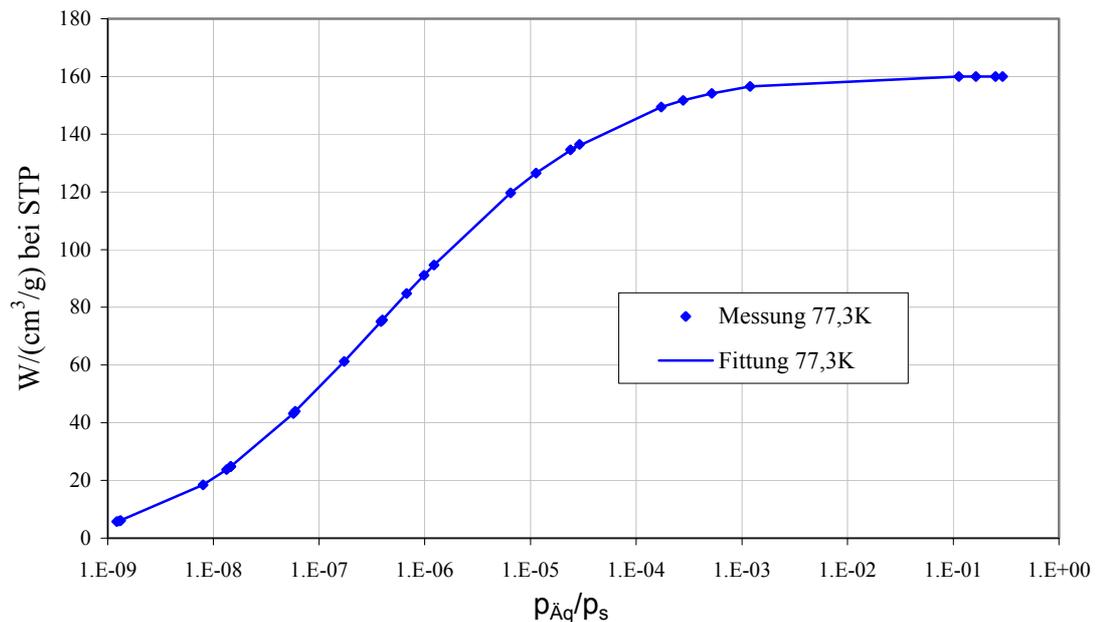


Dabei ist das adsorbierte Volumen (Volume adsorbed) in cm³ unter Standardbedingungen (STP) pro Gramm Adsorbens gegen den Äquilibriumdruck (Equilibrium pressure) in Torr aufgetragen.

Wie man sieht adsorbiert Zeolith Typ Linde 5A unterhalb eines Druckes von ca. 10^{-3} Torr mehr Stickstoff als das untersuchte Zeolith Typ Linde 13X. Es ist also für die Stickstoffadsorption bei diesen Drücken besser geeignet.

Die Adsorptionsisotherme von Zeolith Typ Linde 13X bei 77,3K für Stickstoff zeigt Abb.8 (Messwerte aus [8]).

Abb. 8 : Adsorptionsisotherme von Zeolith Typ Linde 13X für Stickstoff bei 77,3K (Messwerte aus [8])



Die Fittung der Messwerte erfolgt mit der Dubinin-Astakow Gl. (9). Die gewonnenen Fittungsparameter sind in Tab.4 aufgeführt.

Tab. 4 : Fittungsparameter nach Gl. (9) für Zeolith Typ Linde 13X

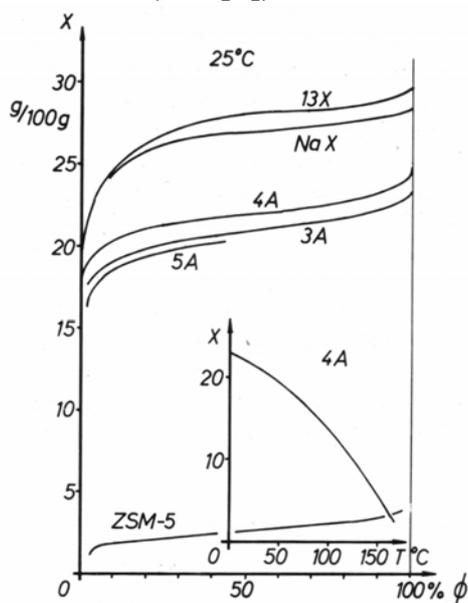
$W_0/(\text{cm}^3/\text{g})$ (STP)	160
$E/(\text{J}/\text{mol})$	10100
N	4,5

3.1.3 Adsorption von Wasser

Infolge der hohen elektrischen Kräfte werden bevorzugt polare Moleküle, wie zum Beispiel Wasser, adsorbiert sowie leichtpolarisierbare Moleküle, wie z.B. Kohlendioxid.

Dies führt dazu, daß schon bei sehr kleinen Wasserdampfpartialdrücken fast die gesamten Hohlräume gefüllt werden und bei höheren Dampfdrücken nur noch die Zugangs- und Transportporen aufgefüllt werden (s. Abb.9).

Abb. 9 : Adsorptionsisothermen von Wasser an Molekularsieben
(aus [5])



In Abb.9 ist der relative Massebeladung X von Wasser zu trockenen Zeolithen gegenüber dem Wasserdampfpartialdruck Φ bei 25°C aufgetragen. Man erkennt die rasante Sättigung schon bei kleinen Drücken.

3.1.4 Regenerationseigenschaften

Das Zeolith muß für die Adsorption von Stickstoff zuvor bei hohen Temperaturen von in ihm gebundenen Wasser befreit werden, denn schon wenige Gewichtsprozent Wasser genügen um eine Adsorption von Stickstoff drastisch zu reduzieren (siehe [8]).

In [8] wird das Zeolith bei Temperaturen von 390-400°C für ca. 24h regeneriert.

3.2 Kokosnußaktivkohle Chemviron SCII

3.2.1 Allgemeine Eigenschaften

Die Aktivkohle stammt von der Chemviron Carbon GmbH und wird aus Kokosnussschalen hergestellt. Kokosnußaktivkohle wird in CCD Kryostaten-Kreisen im Internet vielfach als besonders geeignetes Adsorptionsmaterial erwähnt [9-11].

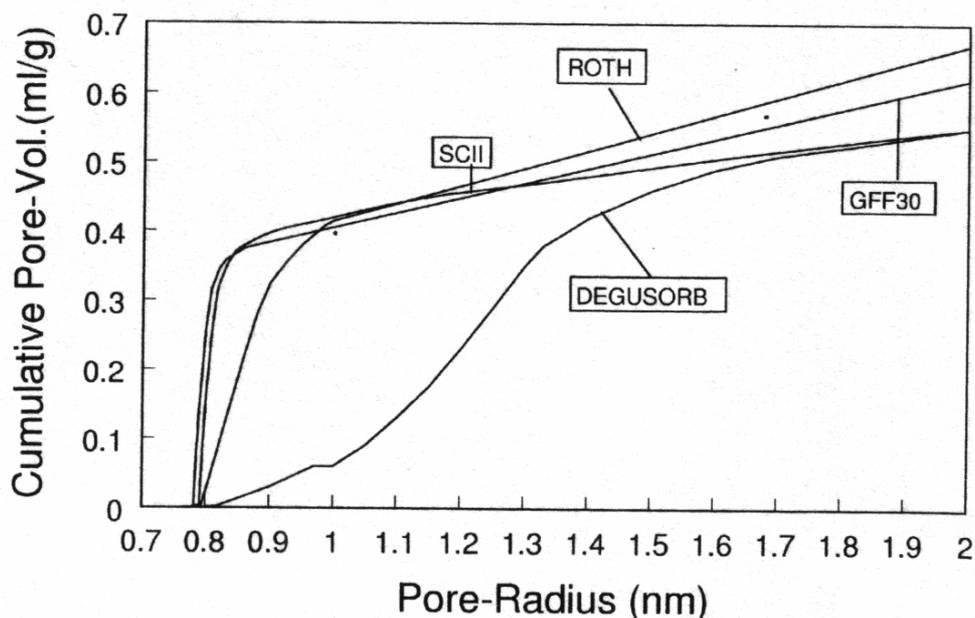
Die untersuchte Aktivkohle wird in [2] als das Material mit den besten Eigenschaften für das Kryopumpen bezeichnet. Technische Daten sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab.5 : Technische Daten der Aktivkohle Chemviron SCII

Schüttdichte	ca. 0,45 g/cm ³
Größe (mesh-size)	12x30
BET Oberfläche/(m ² /g)	1500

Die Oberfläche ist nach der BET-Methode für Stickstoff bestimmt. Die kumulative Verteilung der Mikroporenvolumina in Abhängigkeit von deren Radien ist in Abb. 10 gezeigt.

Abb.10 : Kumulative Verteilung der Mikroporenvolumina verschiedener Aktivkohlen in Abhängigkeit von deren Radien (aus [2]).



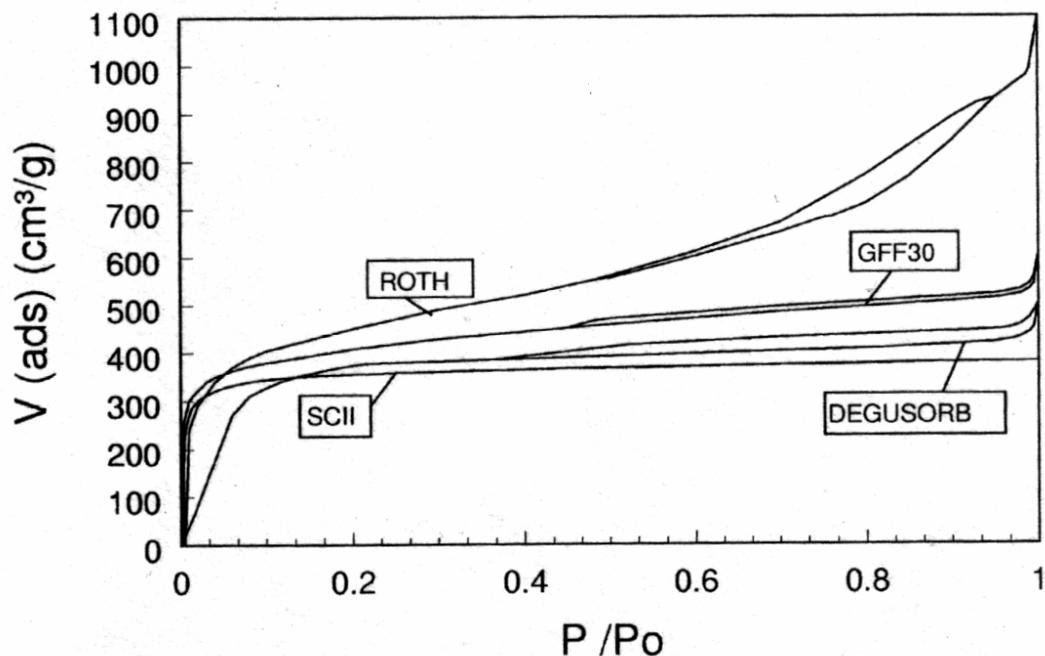
In Abb.10 ist das kumulative Porenvolumen (Cumulative pore-Vol.) in ml je Gramm Adsorbens gegen den Porenradius (Pore-Radius) in nm aufgetragen.

Der mittlere Porenradius beträgt für SCII Aktivkohle ca. 1,7 nm.

3.2.2 Adsorption von Stickstoff

Die Adsorptionsisotherme für Stickstoff bei 77K zeigt Abb.11.

Abb. 11 : Adsorptionsisotherme von verschiedenen Aktivkohlen für Stickstoff bei 77K (aus [2]).



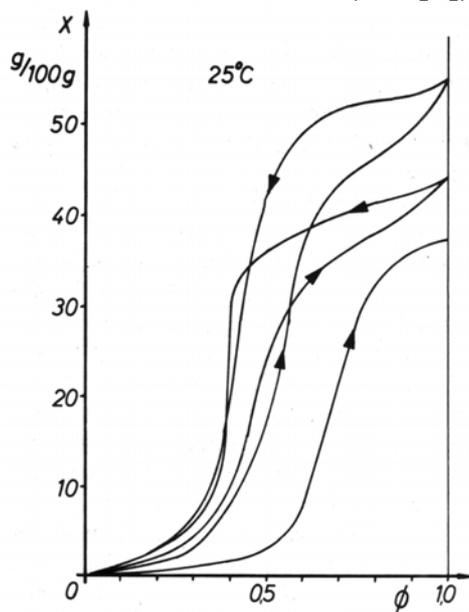
In Abb. 11 ist P_0 der Sättigungsdampfdruck von Stickstoff bei 77K und P der Äquilibriumdruck. Das adsorbierte Volumen bezieht sich auf STP Bedingungen.

3.2.3 Adsorption von Wasser

Das Adsorptionsverhalten von Aktivkohlen gegenüber Wasser ist bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken hydrophob.

In Abb.12 ist der relative Massebeladung X von Wasser zu trockenen Aktivkohlen gegenüber dem Wasserdampfpartialdruck ϕ bei 25°C aufgetragen. Man erkennt den steilen Anstieg der Adsorption im Bereich von $\phi=0,5$. Darunter ist nur eine geringe Adsorption von Wasser vorhanden.

Abb. 12 : Adsorptionsisothermen von Wasser an verschiedenen Aktivkohlen (aus [5])

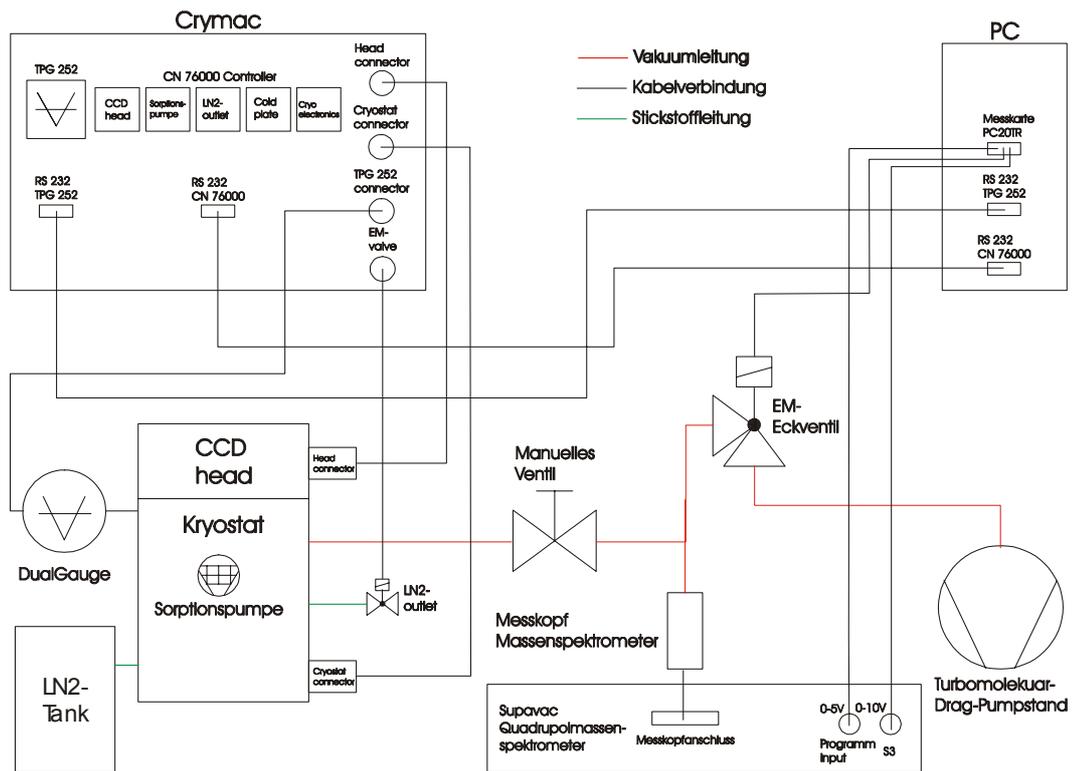


4. Der Meßaufbau

4.1 Überblick

Einen Überblick über den gesamten Messaufbau gibt Abb.13.

Abb.13 : Der gesamte Messaufbau im Überblick



Der Messaufbau besteht aus 6 Hauptkomponenten:

- 1) CCD Kryostat
- 2) Kontroll-und Steuergerät Crymac
- 3) Turbomolekular-Drage-Pumpstand
- 4) Flüssigstickstofftank (LN₂-Tank)
- 5) PC
- 6) Quadrupolmassenspektrometer Supavac

Dabei sind die Komponenten 1) bis 4) schon vorhanden gewesen. Die anderen Komponenten sind von mir hinzugefügt und angeschlossen worden.

Der CCD Kryostat besteht aus zwei Teilen :

Im oberen Teil (CCD head) befindet sich der CCD Chip und die CCD Elektronik. Der untere Teil ist der Kryostat zur Kühlung des CCD Chips. In ihm befindet sich auch die Adsorptionspumpe.

Der CCD Kryostat ist zum Abpumpen über ein manuelles Ventil, ein T-Stück, ein elektromagnetisches Eckventil und eine flexible Leitung mit dem Turbomolekular-Druck-Pumpstand verbunden. An dem T-Stück befindet sich zur Restgasanalyse das Quadrupolmassenspektrometer.

Die Kühlung des CCD Kryostaten erfolgt mit Flüssigstickstoff (LN₂), das aus einem Tank über eine vakuumisolierte Leitung in den Kryostaten fließt.

Die Regelung der Kühlung erfolgt mit einem elektromagnetischen Ventil am Stickstoffauslass (LN₂-outlet) des Kryostaten. Ist das Ventil offen kann Stickstoff zur Kühlung durch den Kryostaten fließen.

Das Kontroll-und Steuergerät *Crymac* übernimmt die Kontrolle und Regelung der Temperaturen und des Druckes im Kryostaten.

Es besteht aus 5 PID Reglern (CN 76000 Controller) für die Regelung der Temperaturen sowie dem Kontrollgerät TPG 252 für das am CCD Kryostaten angeschlossene Vakuummeter DualGauge PKR 251.

Außerdem besitzt es zwei serielle RS 232 Schnittstellen, die mit dem PC verbunden sind.

Die erste Schnittstelle (RS 232 CN 76000) liest die gemessenen Temperaturen ein und schickt Sollwerte für diese an die PID Regler.

Die zweite Schnittstelle (RS 232 TPG 252) liest den gemessenen Druck ein.

Beide Schnittstellen werden mit dem von mir geschriebenen LabView Programm *Crysupavac* (s. A.1) angesteuert. Außerdem steuert dieses Programm das Quadrupolmassenspektrometer Supavac an und liest Messwerte von diesem ein. Dies geschieht über die Messkarte PC20TR.

Darüber hinaus steuert die Messkarte über ein Halbleiterrelais das elektromagnetische Eckventil an.

Dazu habe ich das LabView Programm *valve* (s.A.7) geschrieben. Auf diese Weise ist es möglich über das Öffnen und Schließen des Ventils den Druck im Kryostaten zu steuern.

Ein Photo des Messaufbaus zeigt Abb.14.

Abb.14 : Messaufbau mit Massenspektrometer und CCD Kryostat

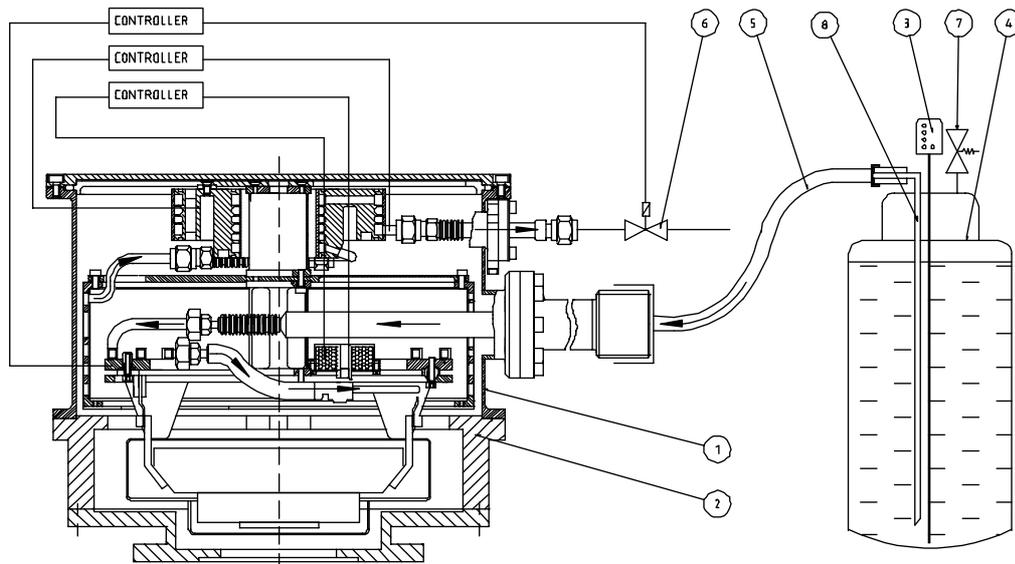


In dieser Abbildung befindet sich links am Tisch hängend das Kontrollinstrument des Massenspektrometers. Links oben auf dem Tisch stehend ist der CCD Kryostat zu sehen. An dem von diesem nach rechts weggehenden T-Stück befindet sich unten hängend der schwarze Messkopf des Massenspektrometers. Rechts am T-Stück ist das elektromagnetische Eckventil zu erkennen. An diesem befindet sich nach unten weggehend die flexible Leitung zum Pumpstand. Oberhalb des T-Stückes befindet sich der Anschlussstutzen für den Flüssigstickstofftank. Im Folgenden werden die einzelnen verwendeten Komponenten genauer beschrieben.

4.2 Der CCD Kryostat

Abb.15 zeigt den prinzipiellen Aufbau des CCD Kryostaten [15].

Abb.15 : CCD Kryostat



1. Kryostat
2. CCD head
3. Füllstandsanzeige
4. LN₂-Tank
5. Vakuumisolierte Leitung
6. Stickstofffluß Steuerungsventil (LN₂-outlet)
7. Sicherheitsventil
8. Leitungssiphon

Der CCD Kryostat enthält drei Wärmetauscher:

- (a) die cold plate
- (b) das radiation shield
- (c) den warm heat exchanger

Der Überdruck, der durch die Verdampfung des flüssigen Stickstoffs im LN₂-Tank (4) entsteht, wird für dessen Transport durch eine vakuumisolierte Leitung (5) in den Kryostaten benutzt.

Die Kühlflüssigkeit fließt dann zur cold plate (a), die direkt den Chipträger kühlt. Die Flüssigkeit fließt weiter in den zweiten ringförmigen Wärmetauscher (b), der den ersten umgibt und als Strahlungsschild dient, und kühlt diesen.

Bevor das Gas den Kryostaten verlässt geht es durch den dritten Wärmetauscher (c), in dem es nahezu auf Umgebungstemperatur erwärmt wird um das Risiko von Kondensation am Auslassstutzen (LN2-outlet) zu vermeiden. Die Temperatur wird dort über einen PID Regler des Crymac mittels eines Heizwiderstandes geregelt. Ein anderer Regler wird dazu verwendet die Temperatur der cold plate zu regeln, indem ein elektromagnetisches Ventil den Stickstoffdurchfluss am Auslassstutzen steuert. Die cold plate ist außerdem mit einem 15Ω Heizwiderstand, der ein schnelles Aufwärmen ermöglicht, ausgestattet.

Um nun ein sauberes Vakuum über einen langen Zeitraum aufrechtzuerhalten besitzt der Kryostat eine kleine Adsorptionspumpe. Diese besteht aus einem kleinen metallischen Behälter mit Zeolith (bzw. Aktivkohle), der an der cold plate mit einem Kunststoffstück angebracht ist. Zur Kühlung der Adsorptionspumpe ist eine kleine Wärmebrücke von der cold plate zum Behälter angebracht.

Um die Adsorptionspumpe zu regenerieren ist sie mit einem 15Ω Heizwiderstand ausgestattet.

Der CCD Kryostat besitzt neben den Temperatur- und Heizwiderständen zur Messung und Regelung der cold plate-, LN2-outlet- und Adsorptionspumpentemperatur auch noch Temperatursensoren für den CCD head und die CCD Elektronik (Cryo electronics).

Ein Photo des CCD Kryostaten ist in Abb.16 zu sehen.

Abb. 16 : Photo des CCD Kryostaten



Man sieht deutlich die zwei miteinander verschraubten Teile des CCD Kryostaten. Der obere Teil ist der CCD Kopf (CCD head) auf dem sich das Lichteintrittsfenster für den CCD Chip befindet. Der untere Teil ist der eigentliche Kryostat zur Kühlung des Chips. Rechts unten sieht man den Vakuummesskopf von Balzers. Oberhalb davon befindet sich das Flüssigstickstoffeinlassrohr. Knapp unter diesem befindet sich das dünnere Stickstoffauslassrohr, an dessen Ende sich das elektromagnetische Ventil (nicht sichtbar) zur Regelung des Stickstoffdurchflusses befindet. Dieses Ventil regelt die Kühlung des Kryostaten.

In Abb.17 ist der CCD Kryostat in seine zwei Teile zerlegt.

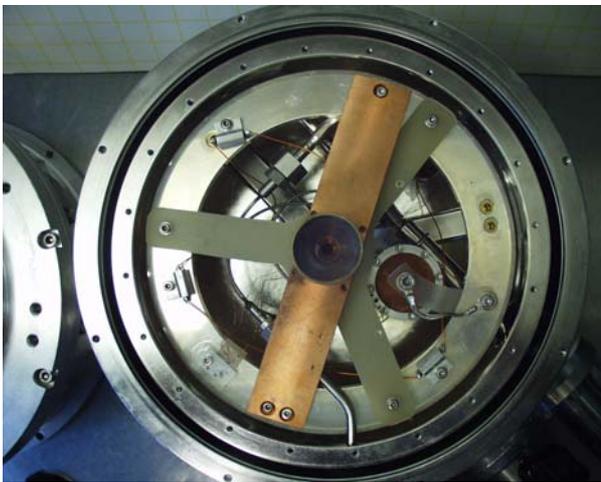
Abb.17 : Zerlegter CCD Kryostat mit CCD head (links)
und Kryostat (rechts)



Dabei ist rechts der CCD head zu sehen, links der Kryostat.
Am Kryostaten erkennt man auch einen nach oben gerichteten Finger. Das ist der sog. cold finger („kalter Finger“), der den CCD Chip im oberen Teil kühlt.

Eine Draufsicht auf den Kryostaten ist in Abb.18 zu erkennen.

Abb.18 : Draufsicht auf den Kryostaten



In der Draufsicht erkennt man rechts unterhalb von der Mitte des Kryostaten den metallische Behälter der Adsorptionspumpe.

Er ist an der kreisrunden cold plate befestigt, die mit dem flüssigen Stickstoff gekühlt wird.

Zur besseren Kühlung der Adsorptionspumpe ist ein

metallischer Draht von der cold plate zu dieser angebracht.

4.3 Der Pumpstand

Zum Pumpen wird ein Turbomolekular-Drag-Pumpstand Typ TSH 521D von Pfeiffer Vakuum verwendet [14]. Das Saugvermögen für Stickstoff beträgt 300 l/s. Die Komponenten sind eine Turbomolekular-Drag-Pumpe Typ TMH 521 und als Vorpumpe dient eine Membranpumpe Typ MD4T.

4.4 Das Kontroll- und Steuerinstrument Crymac

Abb.19 zeigt ein Photo des Crymac Kontrollinstrumentes

Abb.19 : Frontansicht des Crymac Kontrollinstrumentes



Der Crymac [15] besteht aus 5 PID Reglern des Typs Omega CN 76000, die die Temperaturen im Kryostaten und im CCD head über Temperaturwiderstände messen und über Heizwiderstände regeln. In der Abbildung zeigen alle gerade eine grüne „20“ an.

Die Regler lassen sich über eine serielle RS 232 Schnittstelle mit dem PC ansprechen. Dazu habe ich einen RS 485/RS 232 Konverter in den Crymac eingebaut, der den RS 485 Anschluss der Regler in einen RS 232 Anschluss konvertiert.

Außerdem ist das Kontrollinstrument TPG 252 für das Vakuummeter am Kryostaten integriert, daß sich über eine zweite serielle RS 232 Schnittstelle ansprechen lässt. Es ist in Abb.19 links zu sehen.

4.4.1 Die Temperaturregler

Die PID Regler vom Typ CN 76000 sind von der Firma Omega [16]. Sie dienen zur Messung und Regelung der Temperaturen der Adsorptionspumpe, der cold plate und der Temperatur am Stickstoffauslass (LN₂-outlet). Außerdem zeigen sie die Temperatur des CCD Kopfes (CCD head) und der CCD Elektronik (Cryo electronics) an.

Sie besitzen einen seriellen RS 485 Anschluss zur Kommunikation mit einem PC. Messwerte können so von diesem aus eingelesen und abgespeichert werden.

Überdies können die Einstellungen der Regler, wie z.B. der Sollwert für die Temperatur, vom PC aus programmiert werden [17].

4.4.2 Das Vakuummeter

Das Vakuummeter ist der Compact FullRangeGauge PKR 251 von Balzers Instruments [18]. Es besteht aus einem Pirani- und Kaltkathodenmesskreis. Letzterer wird erst bei einem Druck $p < 10^{-2}$ mbar aktiviert. Der Messbereich beträgt $5 \cdot 10^{-9}$ bis 1000 mbar und die Messgenauigkeit $\pm 30\%$.

Das Vakuumsteuergesetz DualGauge TPG 252 von Balzers Instruments [19] ist an das PKR 251 angeschlossen und befindet sich zusammen mit den Temperaturreglern im Crymac.

4.4.3 Der RS 485/ RS 232 Konverter

Der RS 485/RS 232 Konverter Model 285 Superverter der Firma Omega befindet sich im Crymac Kontrollinstrument und dient zur Konvertierung der RS 485 Schnittstelle der Omega CN 76000 PID-Regler in eine RS 232 Schnittstelle, die dann mit dem PC verbunden werden kann.

4.5 Das Quadrupolmassenspektrometer

Zur Restgasanalyse dient das Quadrupolmassenspektrometer Supavac der VG Instruments GmbH [20].

Der Meßbereich des Geräts beträgt 0-100 amu. Die untere Meßgrenze liegt bei 10^{-11} mbar. Das Massenspektrometer wird mit dem von mir geschriebene Labview Programm Crysopavac über die PC-Meßkarte PC20TR angesprochen.

Die Spannung des Analogausgangs der Meßkarte wird dazu linear von 0-5V erhöht und auf den Programmeingang S2 des Massenspektrometers gegeben. Die Spannung entspricht dabei linear einer Atommasse von 0 bis 100 amu des Massenspektrometers. Die Steigung beträgt demnach 20 amu/V.

Auf diese Weise durchläuft das Programm den gesamten Meßbereich des Massenspektrometers.

Die Meßwerte werden über den Oszilloskop Ausgang S3 des Massenspektrometers über den Analogeingang der PC Meßkarte eingelesen. Die Eingangsspannung geht von 0-10V.

4.6 Die PC Messkarte

Die PC Messkarte PC20TR [21] der BMC Meßsysteme GmbH dient zur Steuerung des Supavac Massenspektrometers. Außerdem wird mithilfe dieser Messkarte das elektromagnetische Eckventil über ein Halbleiterrelais angesteuert. Die Messkarte benötigt eine Treibersoftware, die auf der CD Software Collection V.3.4 vorhanden ist. Außerdem sind auf dieser CD LabView Treiber zur Steuerung der Messkarte vorhanden.

4.7 Das HV-Eckventil

Das HV-Eckventil Bestell Nr. 26332-KA64 der Firma VAT Vakuumventile [22] dient zur Steuerung des Druckes im Kryostaten. Es wird über das Halbleiterrelais Crydom Series D2W mit 220V angesteuert.

4.8 Die Software

4.8.1 Das LabView Programm Crysupavac

Die automatische Auslesung der Daten sowie die Programmierung der Regler des Crymac Kontrollinstruments erfolgt mit einem PC über zwei serielle RS 232 Schnittstellen.

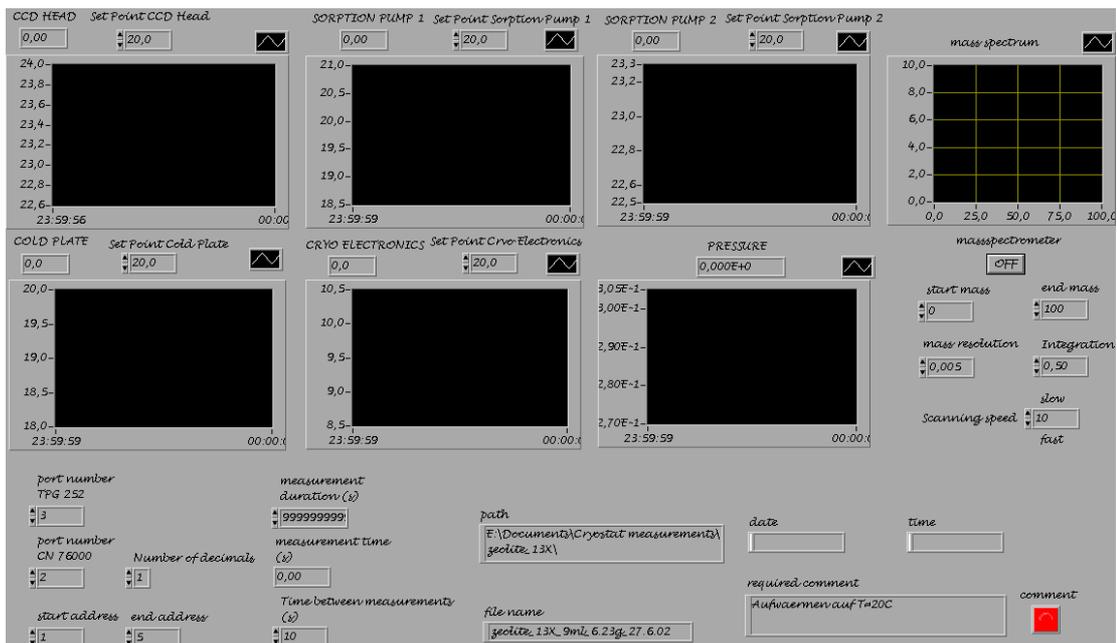
Die erste Schnittstelle kommuniziert mit dem Kontrollinstrument TPG 252 für das Vakuummeter und ließt die Druckwerte ein.

Die zweite ließt die gemessenen Temperaturen der 5 PID Regler ein und sendet Sollwerte für die Temperaturen an diese.

Zu diesem Zweck habe das LabView Programm Crysupavac (s. A.1) geschrieben, das die Daten ausließt, graphisch darstellt und abspeichert. Im Anhang befinden sich alle Unterprogramme dieses LabView Programms (s. A.2-A.6).

Außerdem steuert das Programm über die PC Meßkarte das Quadrupolmassenspektrometer Supavac an und ließt Meßwerte von diesem aus. Die Benutzeroberfläche des Programms ist in Abb.20 dargestellt.

Abb. 20 : Benutzeroberfläche des LabView Programms Crysupavac



Die Temperaturen des CCD Kopfes (*CCD Head*), der Adsorptionspumpe (*Sorption pump 1*), des Stickstoffauslasses (*Sorption pump 2*), der cold plate, der CCD Elektronik (*Cryo electronics*) sowie der Druck (*pressure*) werden graphisch dargestellt. Der Temperatursollwert (*Set point*) kann in den Feldern über den Temperaturgraphen eingestellt werden.

Rechts oben auf der Benutzeroberfläche wird das Massenspektrum (*mass spectrum*) dargestellt. Die Abszisse wird dabei in Atommasseneinheiten (amu), die Ordinate in Volt (0-10V) angezeigt.

Die Schnittstellenadresse (*port number*) für das Kontrollinstrument TPG 252 des Vakuummetermesskopfes sowie für die CN 76000 Regler müssen eingegeben werden. Die Start- und Endadresse (*start address, end address*) der Regler muss ebenfalls angegeben werden. Die Anzahl der Dezimalstellen, auf die die Temperaturregler eingestellt sind, ist in dem entsprechenden Feld (*number of decimals*) einzugeben.

Das Datum und die Uhrzeit sind in den Feldern *date* bzw. *time* angezeigt.

Die Dauer der gesamten Messung (*measurement duration*) und die Zeit zwischen den einzelnen Messungen (*time between measurements*) können in Sekunden eingegeben werden. Die abgelaufene Zeit (*measurement time*) wird in Sekunden angezeigt.

Der Dateiname (*file name*), unter dem die Daten in einer Textdatei abgespeichert werden, sowie deren Verzeichnispfad (*path*) sind anzugeben.

Ein Kommentar kann in dem Feld *required comment* eingegeben werden. Der Kontrollknopf *comment* daneben dient dazu, den Kommentar abzuspeichern, wenn er gedrückt (Farbe : rot) ist.

Der Kontrollknopf *massspectrometer* aktiviert die Ansteuerung und Auslesung des Massenspektrometers und speichert die Daten ab.

Die Anfangs- und Endmasse (*start mass, end mass*) für den Abtastbereich des Massenspektrometers ist in amu anzugeben.

Das Wert von *mass resolution* steuert die Auflösung des Massenspektrometers und ist in amu einzugeben. Er bestimmt den Anstieg der Steuerspannung und somit die Massenauflösung.

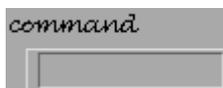
Das Kontrollfeld *scanning speed* bestimmt die Anzahl der Messungen bei einer bestimmten Atommasse. Die Messungen werden anschließend gemittelt. Es dient dazu Rauschen zu unterdrücken.

Schließlich kann in dem Feld *Integration* eingegeben werden über welchen Massenbereich in amu die Meßwerte summiert und gemittelt werden sollen. Es hat den Zweck die abgespeicherte Datenmenge zu reduzieren, verringert aber natürlich die Auflösung.

4.8.2 Das LabView Programm valve

Die Benutzeroberfläche des LabView Programms valve ist in Abb.16 gezeigt.

Abb.21 : Benutzeroberfläche des LabView Programms valve



Das Feld *command* dient zur Steuerung des elektromagnetischen Eckventils. Gibt man den Befehl *open* ein und startet das Programm, so öffnet sich das Ventil. Bei Eingabe von *close* schließt sich dieses wieder.

Dieses Unterprogramm dient zur Steuerung des Druckes im Kryostaten.

Das Programm ist in A.7 wiedergegeben. Es benötigt die LabView Treibersoftware der PC Messkarte PC20TR.

5. Messungen des Ad- und Desorptionsverhaltens

5.1 Vorgehensweise

Das *Desorptionsverhalten* der Adsorptionsmaterialien wird in einem Vakuumofen bei Temperaturen von 100, 150 und 200°C untersucht (s. 5.2).

Dazu werden 25 ml des Materials abgewogen und in einen Glasbecher gegeben. Anschließend wird dieser in den vorgeheizten Ofen gestellt und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Nun wird von Zeit zu Zeit die Pumpe ausgeschaltet, der Ofen belüftet und die Probe herausgenommen und abgewogen. Anschließend wird die Probe wieder in den Ofen gestellt und die Pumpe eingeschaltet.

Nach einer bestimmten Zeit ändert sich das Gewicht nicht mehr und es hat sich ein Gleichgewicht zwischen der Ad- und Desorptionsrate der Probe eingestellt.

Nun wird die Probe aus dem Ofen entnommen und das *Adsorptionsverhalten* bei Raumbedingungen bestimmt (s. 5.3).

Dazu wird die zeitliche Gewichtszunahme bis zum Erreichen eines erneuten Gleichgewichts gemessen.

Darüber hinaus wird die *Gewichtsabnahme der Adsorptionsmaterialien bei verschiedenen Temperaturen* im Vakuumofen bestimmt (s. 5.4).

Dazu werden 25 ml des Materials abgewogen und in einen Glasbehälter gegeben. Anschließend wird dieser zunächst bei Raumtemperatur in den Vakuumofen gestellt. Der Ofen wird dann mit einer Pumpe evakuiert. Wenn der Druck in diesem sowie die Temperatur der Probe sich nicht mehr ändern, wird die Probe herausgenommen und abgewogen. Diese Prozedur wird nun bei höheren Temperaturen wiederholt.

5.2 Desorptionsverhalten

Die Desorptionsgraphen für die drei gemessenen Temperaturen sind in Abb.22 für SCII Aktivkohle und in Abb.23 für Zeolith Typ Linde 13X dargestellt.

Abb. 22 : Desorptionsverhalten von SCII Aktivkohle
bei 100, 150 und 200°C im Vakuumofen

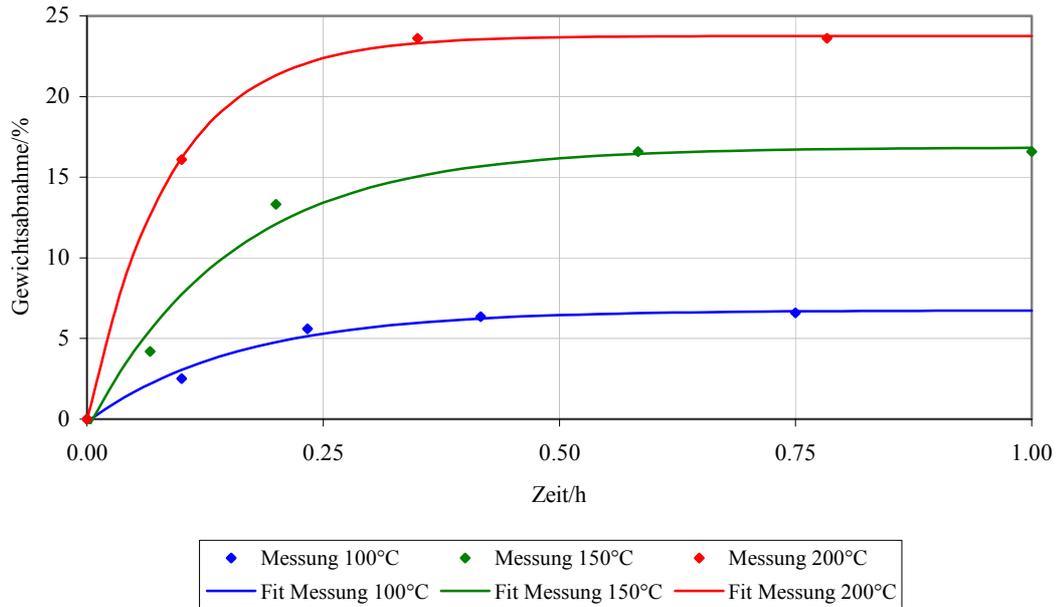
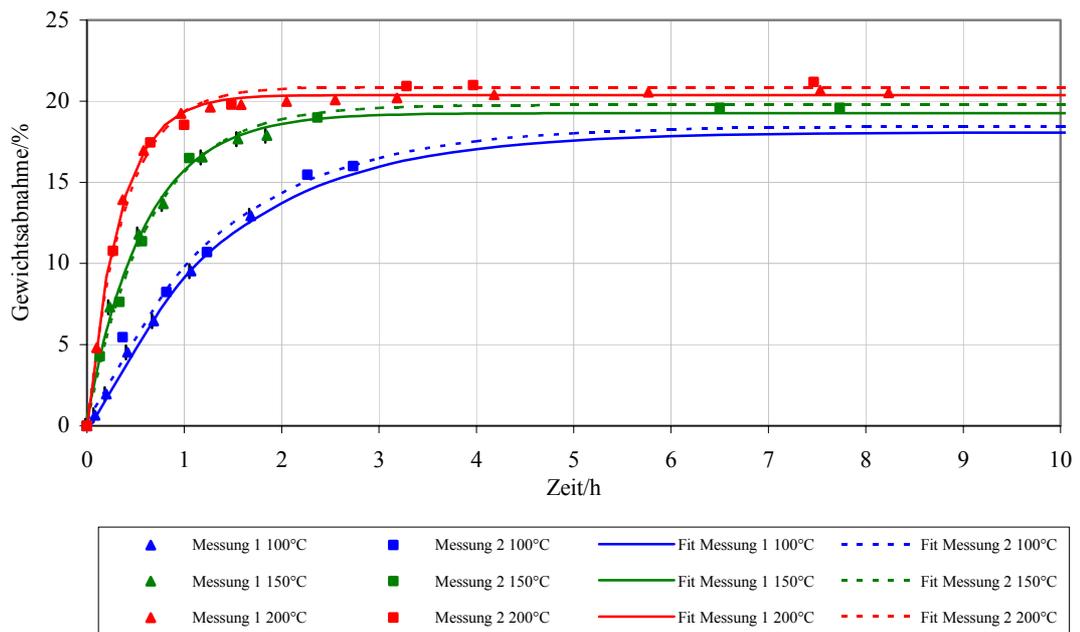


Abb.23 : Desorptionsverhalten von Zeolith Typ Linde 13X
bei 100, 150 und 200°C im Vakuumofen



Die Messungen werden dabei mit der Gleichung

$$G_p = a_0 e^{a_1 t} + a_2 \quad (12)$$

mit

G_p : prozentuale Gewichtsänderung
 t : Zeit/h
 $a_0.. a_2$: Fittungskoeffizienten

gefittet.

Die Koeffizienten sind in Tab.6 für SCII Aktivkohle und in Tab.7 für Zeolith Typ Linde 13X zusammengestellt.

Tab.6 : Fittungskoeffizienten nach Gl.(12) für die Desorption von SCII Aktivkohle

Temperatur/°C	100	150	200
a_0	-6,9	-17,5	-23,8
a_1/h^{-1}	-6,3	-6,5	-11,4
a_2	6,4	16,8	23,8
$0,9a_2/h$	0,4	0,4	0,2

Tab.7 : Fittungskoeffizienten nach Gl.(12) für die Desorption von Zeolith Typ Linde 13X

Temperatur/°C	100		150		200	
	1	2	1	2	1	2
Messung						
a_0	-18,4	-18,2	-18,8	-19,6	-20,6	-20,8
a_1/h^{-1}	-0,7	-0,7	-1,7	-1,6	-3,0	-2,6
a_2	18,1	18,5	19,3	19,8	20,4	20,9
$0,9a_2/h$	3,3	3,3	1,3	1,4	0,8	0,9

Die maximale prozentuale Gewichtsabnahme stellt hierbei der Koeffizient a_2 dar. Wie man aus den Koeffizienten ersieht wächst diese mit zunehmender Temperatur.

Die maximale prozentuale Gewichtsabnahme hängt von der Sättigung des Adsorptionsmaterials zu Anfang der Messung ab.

Diese hängt vor allem bei der Aktivkohle stark von der Luftfeuchtigkeit ab, während das Zeolith schon bei geringen Wasserdampfpartialdrücken vollständig gesättigt ist.

In den Tabellen ist außerdem die Zeit $0,9a_2$ angegeben, die angibt, nach wieviel Stunden die Gewichtsabnahme 90% des Maximalwertes beträgt.

Man sieht aus diesen Werten, daß die Regenerationszeiten von Zeolith deutlich größer als die von Aktivkohle sind.

5.3 Adsorptionsverhalten

Die Adsorptionsgraphen für die drei gemessenen Temperaturen sind in Abb.24 für Aktivkohle und Abb.25 für Zeolith zu sehen.

Abb.24 : Adsorption von SCII Aktivkohle bei Raumbedingungen während der ersten 24h nach Behandlung bei 100, 150 und 200°C im Vakuumofen

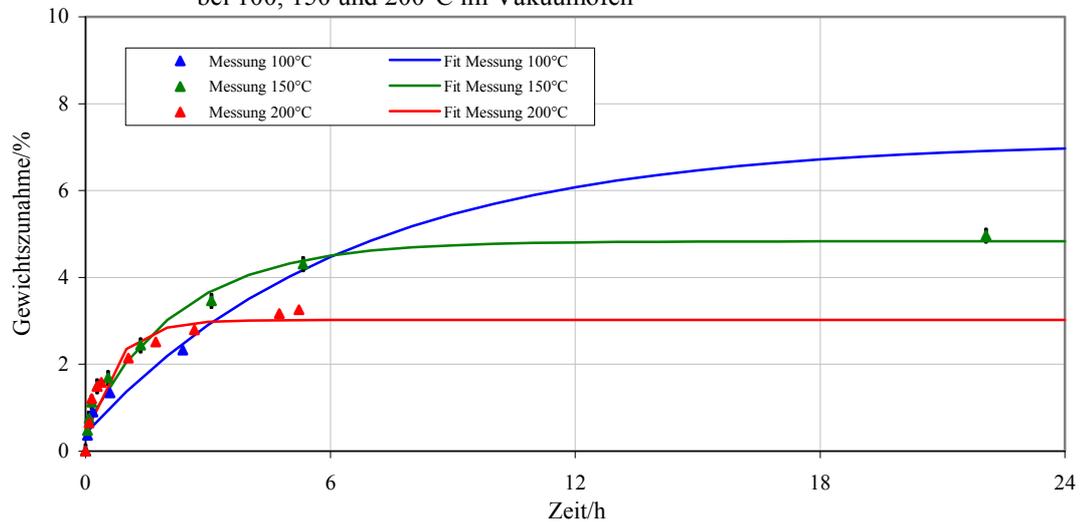
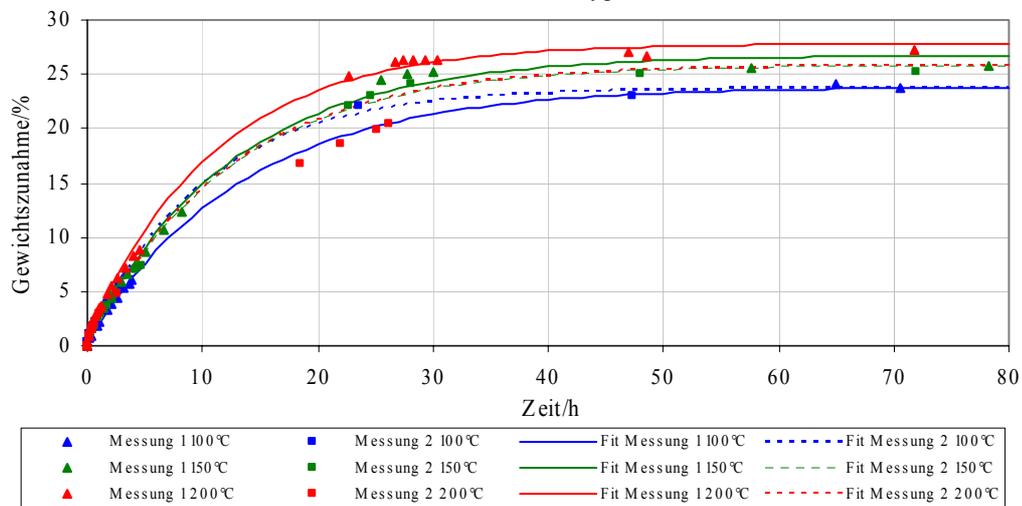


Abb.25 : Adsorption bei Raumbedingungen von bei 100, 150 und 200°C im Vakuumofen behandeltem Zeolith Typ Linde 13X



Die Messwerte werden wiederum mit Gl.(12) gefittet.
Die Fittungskoeffizienten sind in Tab.8 für Aktivkohle und in Tab.9 für Zeolith angegeben.

Tab.8 : Fittungskoeffizienten nach Gl.(12) für die Adsorption von SCII Aktivkohle

Temperatur/°C	100	150	200
a_0	-6,7	-4,2	-2,6
a_1/h^{-1}	-0,2	-0,4	-1,4
a_2	7,1	4,8	3,0
1%/h	0,5	0,3	0,2

Tab.9 : Fittungskoeffizienten nach Gl.(12) für die Adsorption von Zeolith Typ Linde 13X

Temperatur/°C	100		150		200	
	1	2	1	2	1	2
Messung						
a_0	-23,5	-23,5	-26,3	-25,8	-27,2	-25,8
a_1/h^{-1}	-0,07	-0,1	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08
a_2	23,9	23,8	26,7	25,9	27,8	25,9
1%/h	0,4	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4

Außerdem ist die Zeit in Stunden angegeben, für die die Gewichtszunahme 1% beträgt.

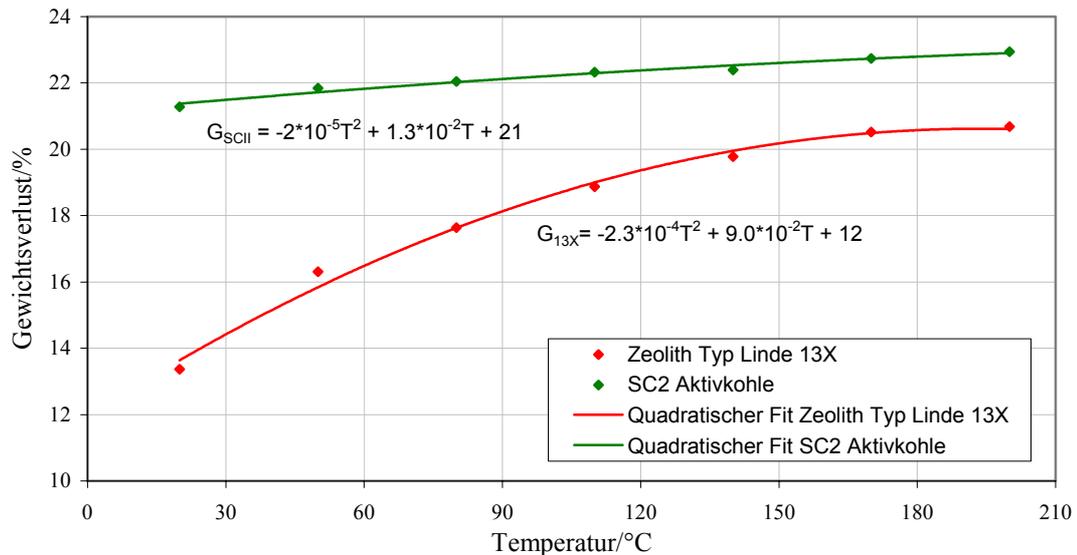
Die maximale prozentuale Massenzunahme a_2 der SCII Aktivkohle ist deutlich geringer als die von Zeolith. Der Grund ist die hohe Affinität des Zeolith zu Wasser. Bei der Aktivkohle hängt der Maximalwert sehr stark von der Luftfeuchtigkeit ab.

Die Zeiten für die 1%-tige Gewichtszunahme sind allerdings in etwa gleich.

5.4 Temperaturabhängigkeit des Gewichtsverlustes

Die Gewichtsabnahme wird bei verschiedenen Temperaturen im Vakuumofen gemessen. Das Ergebnis ist in Abb.26 für Aktivkohle und Zeolith gezeigt.

Abb.26 : Gewichtsverlust von Zeolith Typ Linde 13X und SCII Aktivkohle in Abhängigkeit von der Temperatur



Außerdem sind in der Abbildung die quadratisch gefitteten Graphen und ihre Gleichung zu sehen.

Man erkennt, daß die SCII Aktivkohle schon bei Raumtemperatur nahezu vollständig durch das Abpumpen regeneriert wird, während das Zeolith erst bei einer Temperatur von ca. 200°C vollständig regeneriert ist.

Die Bindungsenergie von Wasser an Zeolith ist so groß, daß dieses erst bei höheren Temperaturen vollständig desorbiert.

6.1 Kryostatmessungen

6.1 Vorgehensweise

Die Messungen verlaufen nach folgendem Schema :

(1) Abpumpen :

Der Kryostat wird bei ca. 20°C auf 10^{-2} mbar abgepumpt.

(2) Stabilisieren :

Der Kryostat wird für 5 Stunden nach jeder abgelaufenen Stunde auf 10^{-2} mbar abgepumpt, wenn der Druck über diesen Wert angestiegen ist.

(3) Abkühlen :

Der Kryostat wird auf eine cold plate Temperatur von -180°C für 24 Stunden abgekühlt, so daß sich die Temperaturen im Kryostaten stabilisiert haben.

(4) Aufwärmen :

Der Kryostat wird innerhalb von 24h auf 20°C erwärmt

Die Schritte werden vollautomatisch mit einem Messprogramm, das ich in LabView programmiert habe, ausgeführt. Bei allen Schritten werden die Temperaturen und der Druck im Kryostaten gemessen. Schritt (1) dient dazu Wärmeverluste durch Konvektion während des Abkühlens zu reduzieren.

Um den Druck auf 10^{-2} mbar zu stabilisieren wird Schritt (2) durchgeführt, in dem von den Wänden desorbierende Gase abgepumpt werden. Außerdem dient dieser Schritt dazu einen möglichst einheitlichen Ausgangsdruck für das Abkühlen des Kryostaten zu erreichen.

Der Kryostat wird bei Schritt (3) über die cold plate abgekühlt. Wenn der Druck besser als 10^{-4} mbar ist wird während dieses Schrittes das Massenspektrometer eingeschaltet, um die Konzentration der Gase im Kryostaten während des Abkühlens zu bestimmen. Das Augenmerk wird dabei auf die hauptsächlich auftretenden Gase Wasser und Stickstoff gelegt.

Anschließend wird der Kryostat mit der Heizung der Adsorptionspumpe im Schritt (4) wieder auf 20°C erwärmt. Die Messungen werden ohne Adsorptionsmaterial sowie mit unregenerierter und regenerierter Aktivkohle bzw. Zeolith ausgeführt. Es werden dabei immer 9ml Adsorptionsmaterial verwendet.

Die Adsorptionsmaterialien werden dabei im Kryostaten regeneriert. Dazu werden sie für 5 Stunden auf 120°C erhitzt. Zur schnelleren Erwärmung wird dabei die cold plate Temperatur auf 50°C gesetzt. Der Kryostat wird dabei während des ganzen Vorgangs abgepumpt.

In den nächsten Abschnitten werden die Messresultate besprochen.

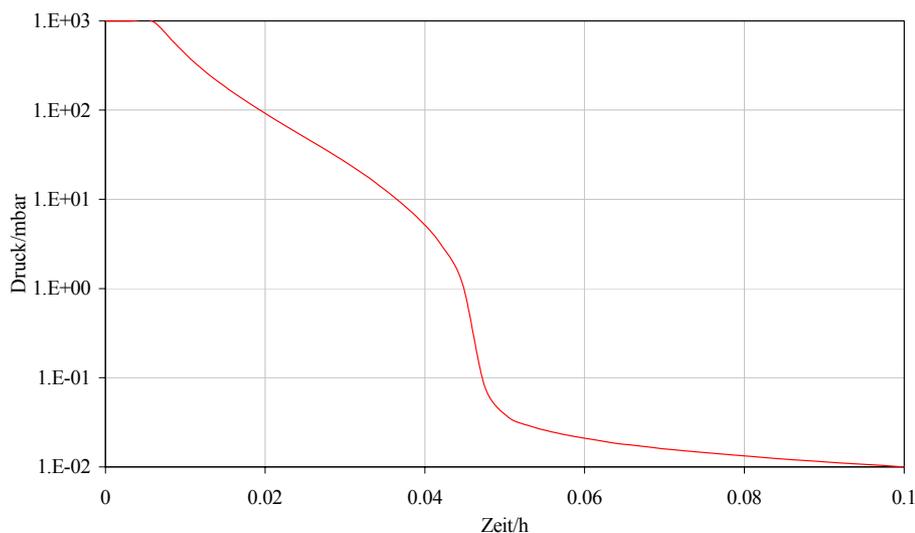
6.2 Messung ohne Adsorptionsmaterial

Um die Auswirkungen der Adsorptionspumpe im Kryostaten zu untersuchen wird zunächst eine Kryostatmessung ohne Adsorptionsmaterial vorgenommen.

Abb.27 zeigt das Auspumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar ohne Adsorptionsmaterial.

Die Abpumpdauer ist in Tab.10 angegeben. Diese ist abhängig vom Wassergehalt im Kryostaten. Ist in diesem mehr Wasser vorhanden desorbiert dieses stärker während des Abpumpens von den Wänden und erhöht so die Abpumpzeit.

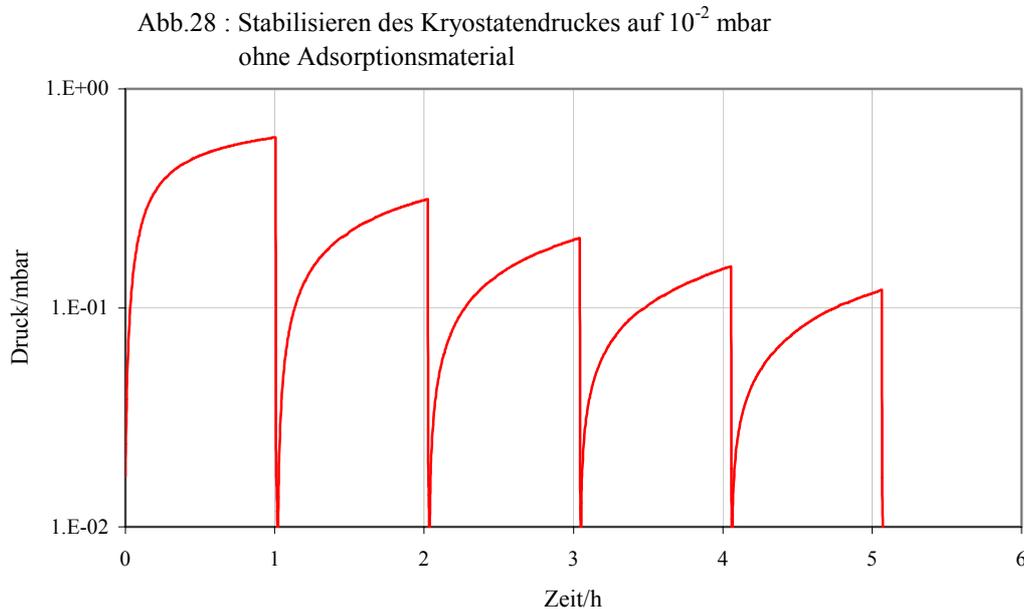
Abb. 27 : Druckverlauf beim Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar ohne Adsorptionsmaterial



Tab.10 : Abpumpzeit des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

Abpumpzeit/h	0,1
--------------	-----

Abb.28 zeigt das Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar.



Der Kryostat wird nach jeder Stunde auf diesen Wert abgepumpt. Wie man sieht steigt der Druck durch von den Wänden desorbierendes Gas immer weniger stark an, da mit der Anzahl der Abpumpvorgänge der Wassergehalt im Kryostaten sinkt.

In Tab.11 sind der Anfangs- und Enddruck beim Stabilisieren des Kryostatendruckes angegeben. Aus den Zahlenwerten sieht man, daß der Druck vor dem letzten Abpumpvorgang auf ein Viertel des Druckes vor dem ersten gesunken ist.

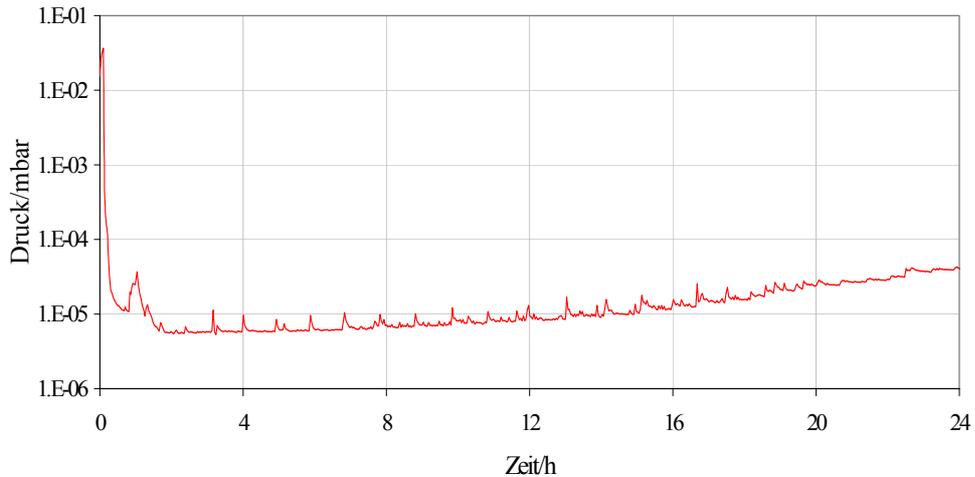
Tab.11 : Anfangs- und Enddruck beim Stabilisieren des Kryostaten auf 10^{-2} mbar ohne Adsorptionsmaterial

Anfangsdruck/mbar	0,60
Enddruck/mbar	,15

Der Druckverlauf beim Abkühlen des Kryostaten ist in Abb.29 dargestellt. Der starke Druckabfall während ca. der ersten Stunde des Abkühlens ist durch die Kondensation von Wasser an den abkühlenden Kryostatenwänden bedingt.

Der Druckverlauf folgt daher in etwa der Sättigungsdampfdruckkurve von Wasser (s. Abb.1).

Abb.29 : Druckverlauf während des Abkühlens des Kryostaten
ohne Adsorptionsmaterial



Der Druckanstieg nach ca. 1 Stunde ist auf das Massenspektrometer zurückzuführen, dessen Filament aufgeheizt wird (Degas) um es zu reinigen.

In Tab.12 ist der Anfangs-, Minimal- und Enddruck während des Abkühlens angegeben.

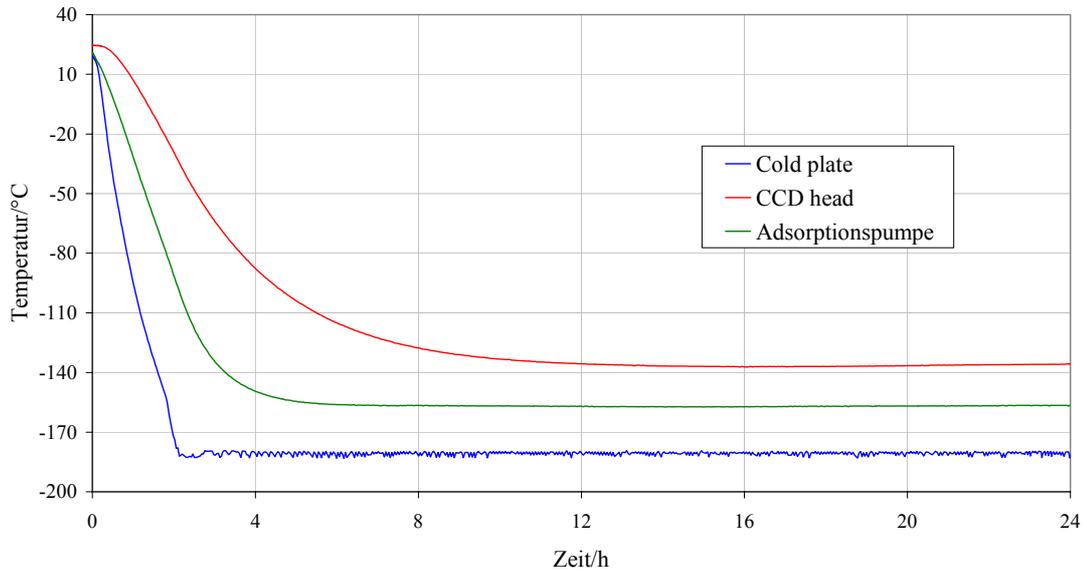
Wie man aus der Tabelle entnimmt und auch in Abb.29 erkennt steigt der Druck langsam wieder an. Dies ist auf ein Leck im Kryostaten zurückzuführen.

Tab.12 : Anfangs-, Minimal- und Enddruck beim Abkühlen des
Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

Anfangsdruck/mbar	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Minimaldruck/mbar	$5,3 \cdot 10^{-6}$
Enddruck/mbar	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Die im Kryostaten gemessenen Temperaturen sind in Abb.30 abgebildet. Die cold plate kühlt am schnellsten ab, gefolgt von der Adsorptionspumpe und dem CCD head.

Abb.30 : Temperaturen der cold plate, des CCD heads und der Adsorptionspumpe während des Abkühlens des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial



In Tab.13 sind einige charakteristische Größen des Abkühlvorgangs angegeben.

Tab.13 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Abkühlzeiten beim Abkühlen des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

	Cold plate	CCD head	Adsorptionspumpe
Anfangstemperatur/°C	19	24	21
Endtemperatur/°C	-181	-136	-157
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur $\pm 1^\circ\text{C}$	2,1	10,8	5,4

Abb.31 zeigt die Stickstoffkonzentration und Abb.32 die Wasserkonzentration im Kryostaten während des Abkühlens.

Abb.31 : Stickstoffkonzentration während des Abkühlens des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

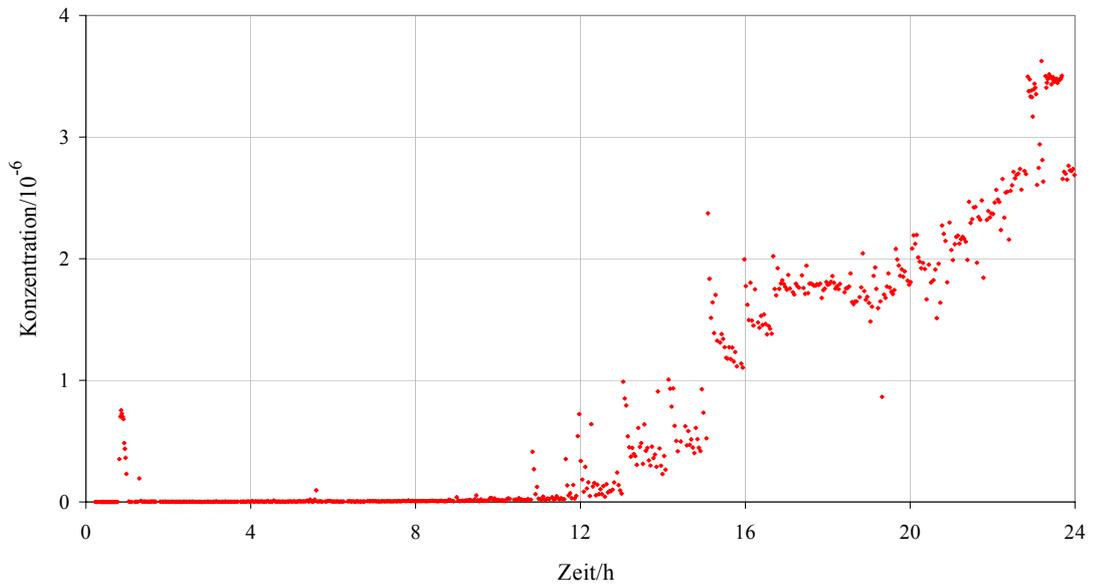
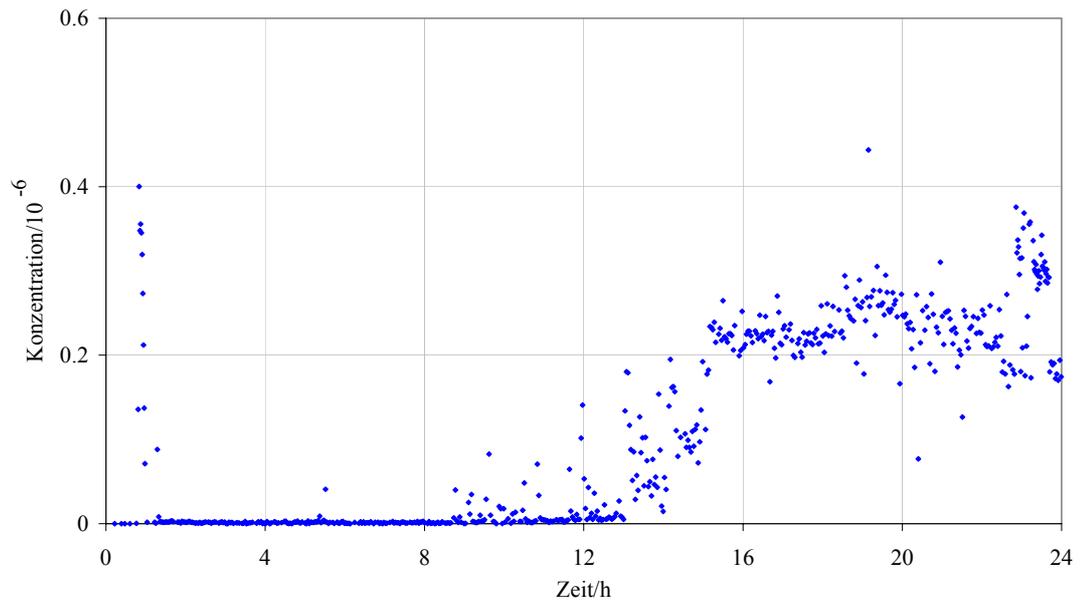


Abb.32 : Wasserkonzentration während des Abkühlens des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial



Wie man sieht nimmt sowohl der Stickstoffgehalt als auch der Wassergehalt im Kryostaten ab einer Zeit von ca. 12 Stunden messbar zu.

Während sich der Wassergehalt jedoch zu stabilisieren scheint steigt der Stickstoffanteil weiter an. Dies deutet erneut auf ein Leck hin.

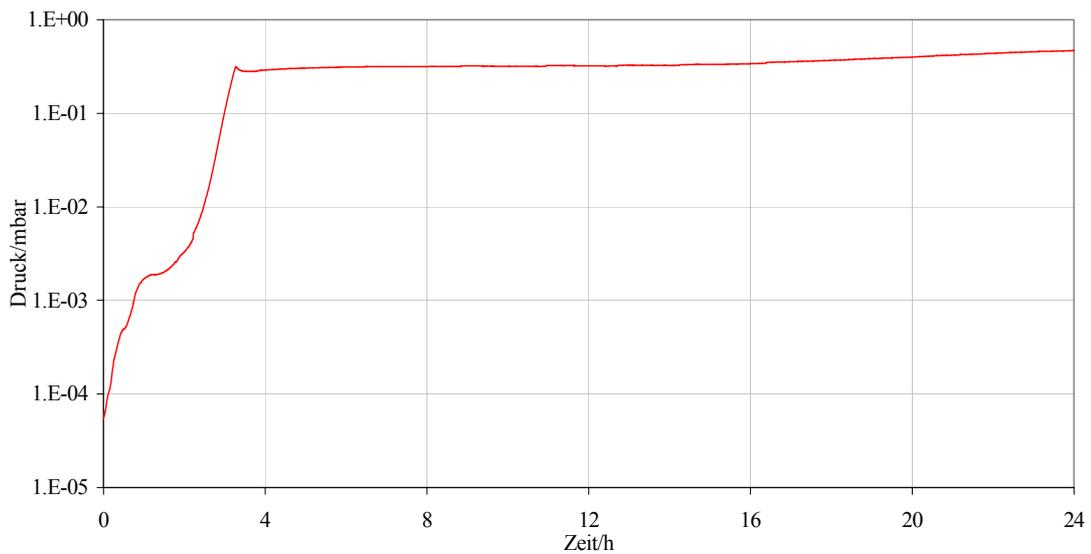
In Tab. 14 sind der Anfangs- und Endwert der Konzentrationen angegeben. Die Stickstoffkonzentration ist ca. um einen Faktor 10 größer als die von Wasser.

Tab.14 : Stickstoff- und Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterialien

	Stickstoff	Wasser
Anfangswert	0	0
Endwert	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$

Abb.33 zeigt den Druckverlauf während des Aufwärmens des Kryostaten auf Raumtemperatur. Der Anfangs- und Enddruck ist dabei in Tab. 15 angegeben.

Abb. 33 : Druckverlauf während des Aufwärmens des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

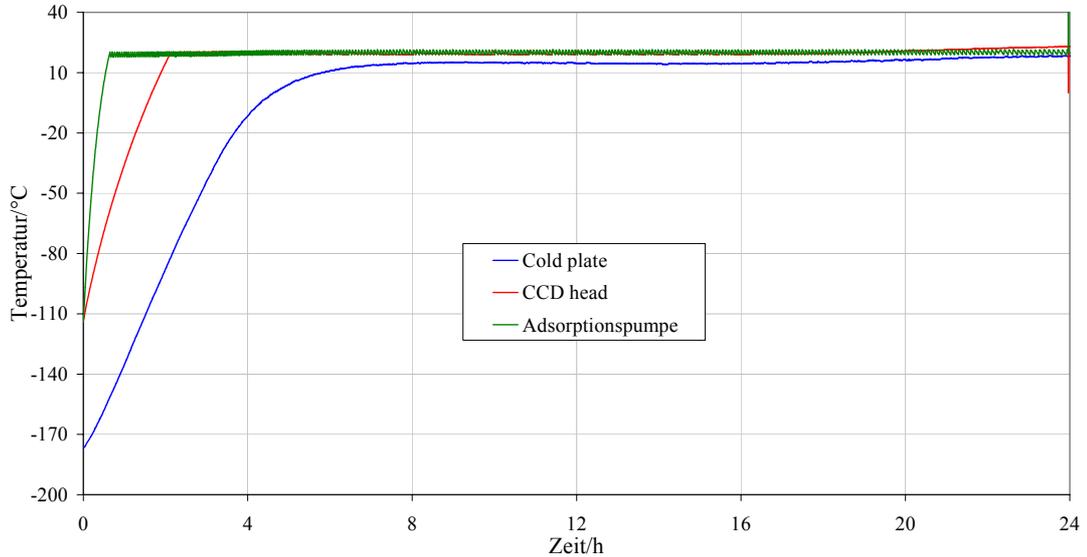


Tab.15 : Anfangs- und Enddruck beim Aufwärmen des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

Anfangsdruck/mbar	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Enddruck/mbar	0,5

Die Temperaturverläufe im Kryostaten während des Aufwärmens sind in Abb.34 gezeigt. Die Adsorptionspumpe erwärmt sich am schnellsten, gefolgt vom CCD head und der cold plate.

Abb. 34 : Temperaturen der cold plate, des CCD heads und der Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial



Charakteristische Größen des Aufwärmvorgangs sind in Tab. 16 angegeben.

Tab.16 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Aufwärmzeiten beim Aufwärmen des Kryostaten ohne Adsorptionsmaterial

	Cold plate	CCD head	Adsorptionspumpe
Anfangstemperatur/°C	-177	-114	-114
Endtemperatur/°C	18	20	20
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur $\pm 1^\circ\text{C}$	20,9	2,1	0,6

6.3 Messungen mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien

Die Abpumpkurven auf 10^{-2} mbar sind in Abb.35 für Zeolith und in Abb.36 für SCII Aktivkohle zu sehen.

Die Abpumpzeiten sind in Tab.17 angegeben. Wie man sieht nimmt die Abpumpzeit mit Zeolith mit steigender Anzahl der Messzyklen zu, da dieses nach jeder Belüftung des Kryostaten mehr Wasser aufnimmt. Bei der Aktivkohle nimmt die Abpumpzeit jedoch ab, da der Kryostat immer weniger Wasser enthält.

Abb.35 : Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar
mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

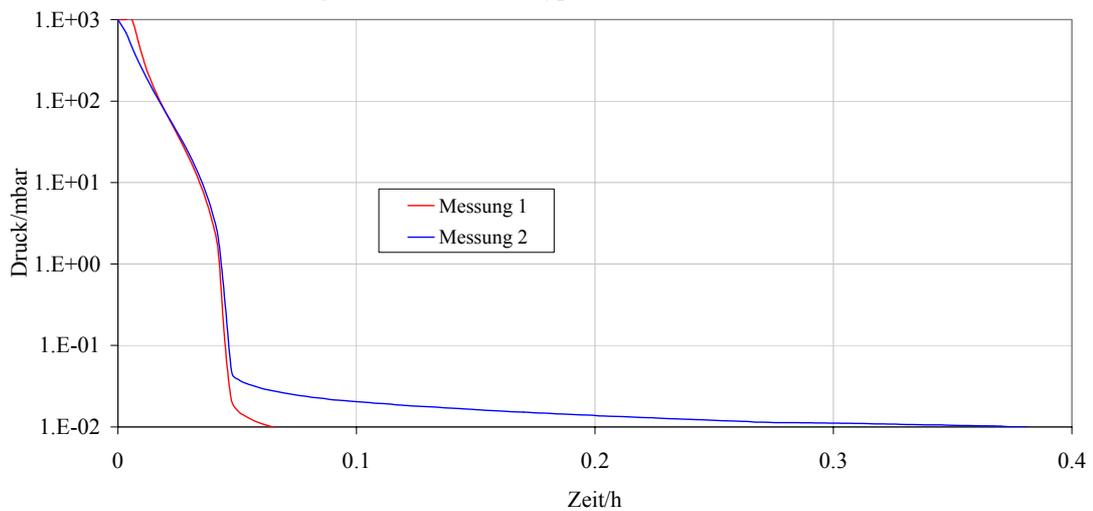
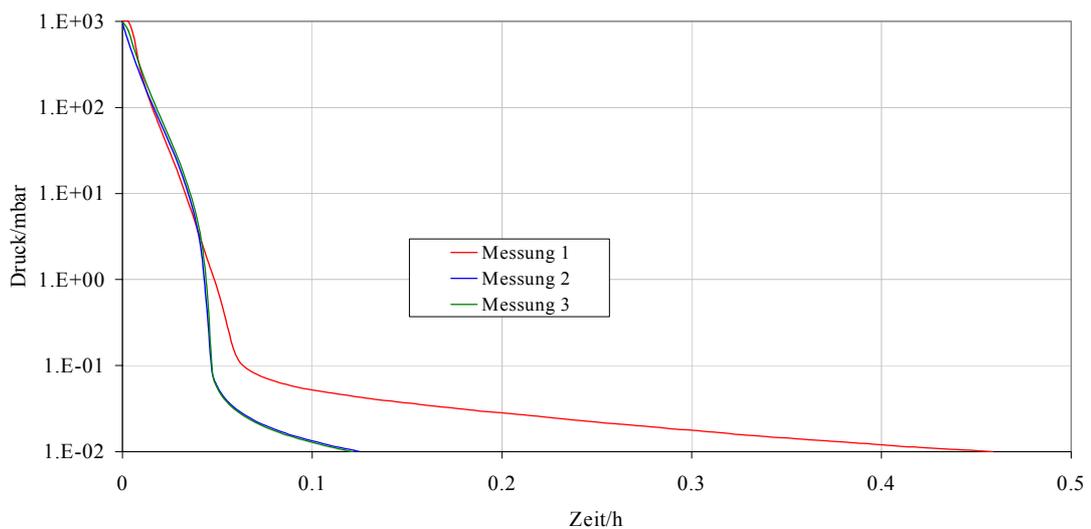


Abb.36 : Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar
mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.17 : Abpumpzeiten des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit unregenerierten Zeolith Typ Linde 13X und SCII Aktivkohle

Messung	Abpumpzeit/h		
	1	2	3
Zeolith Typ Linde 13X	0,07	0,38	-
SCII Aktivkohle	0,46	0,13	0,12

Abb.37 und Abb.38 zeigen die gemessenen Druckverläufe bei der Stabilisierung des Kryostaten auf 10^{-2} mbar. Dabei ist der Druckanstieg mit steigender Anzahl der Messzyklen bei der Aktivkohle immer geringer, da der Kryostat immer trockener wird. Absolut ist der Druckanstieg bei der Aktivkohle jedoch größer als beim Zeolith, da das Zeolith das von den Kryostatenwänden desorbierende Wasser gut aufnimmt. Bei der ersten Messung mit Zeolith bleibt der Druck sogar nach dem ersten Abpumpen stabil (s.Abb.32).

Abb.37 : Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

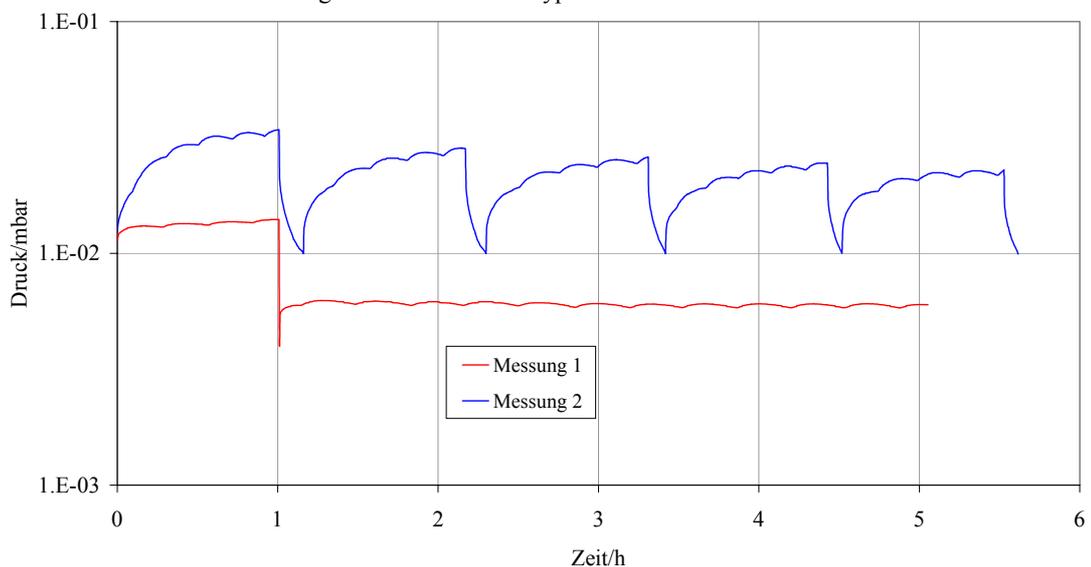
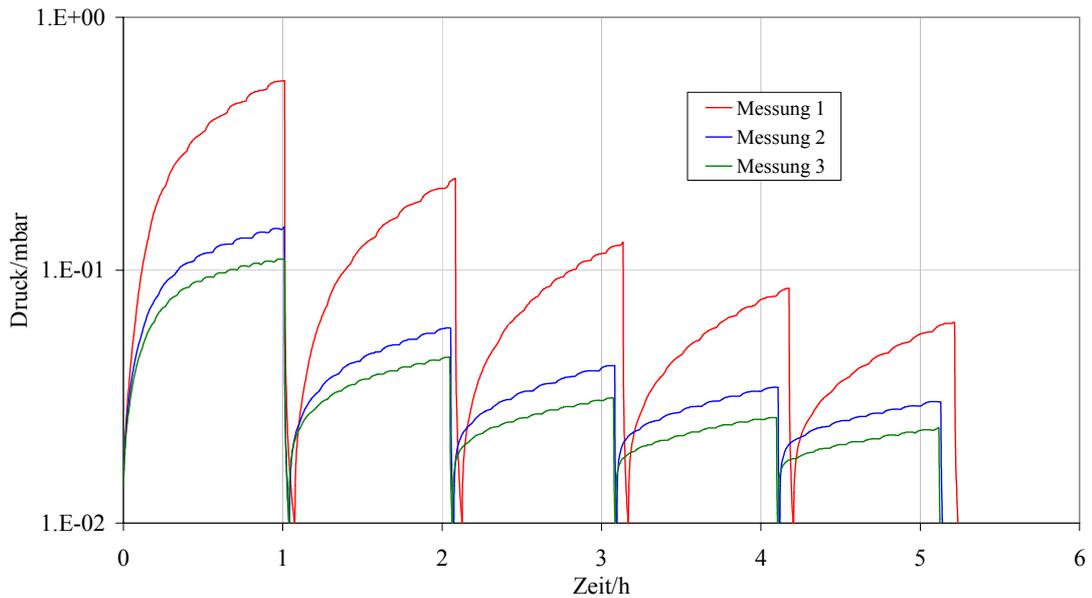


Abb.38 : Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.18 zeigt den Anfangs- und Enddruck beim Stabilisieren des Kryostaten.

Tab.18 : Anfangs- und Enddruck beim Stabilisieren des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien

	SCII Aktivkohle			Zeolith Typ Linde 13X	
	1	2	3	1	2
Messung					
Anfangsdruck/mbar	0,56	0,15	0,11	0,014	0,034
Enddruck/mbar	0,062	0,03	0,024	0,006	0,023

Abb.39 zeigt den Druckverlauf beim Abkühlen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X, Abb.40 mit unregenerierter SCII Aktivkohle.

Der schnelle Druckabfall während ca. der ersten Stunde des Abkühlens ist wiederum auf die Kondensation des im Kryostaten hauptsächlich vorhandenen Wassers zurückzuführen.

Die Druckanstiege bis zur 4. Stunde bei der SCII Aktivkohle sind durch das Reinigen des Massenspektrometerfilaments verursacht.

Tab.19 enthält die Werte für den Anfangs-, Minimal- und Enddruck.

Abb.39 : Druckverlauf während des Abkühlens
mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

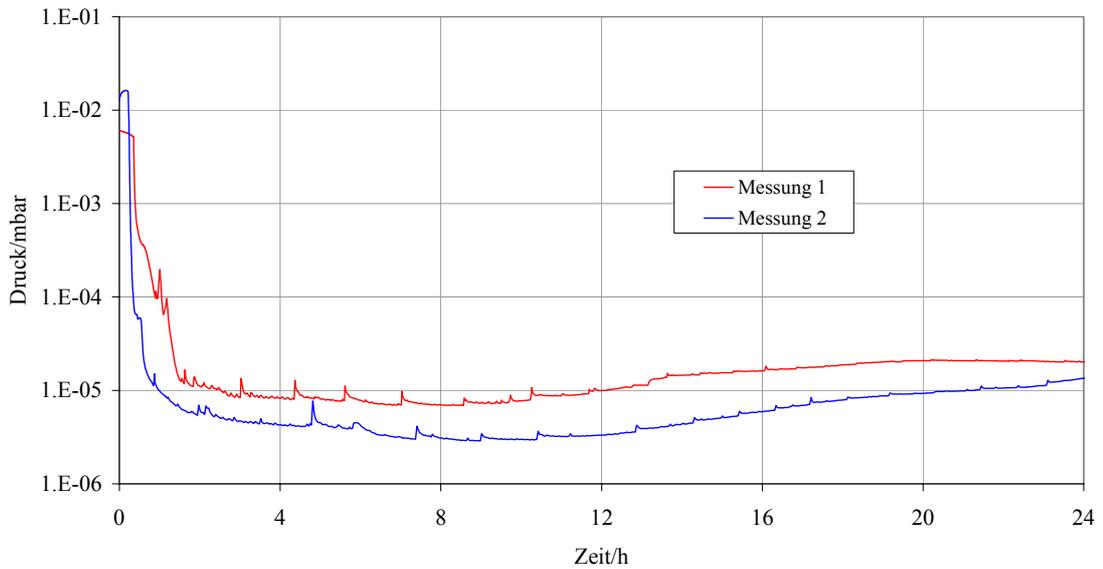
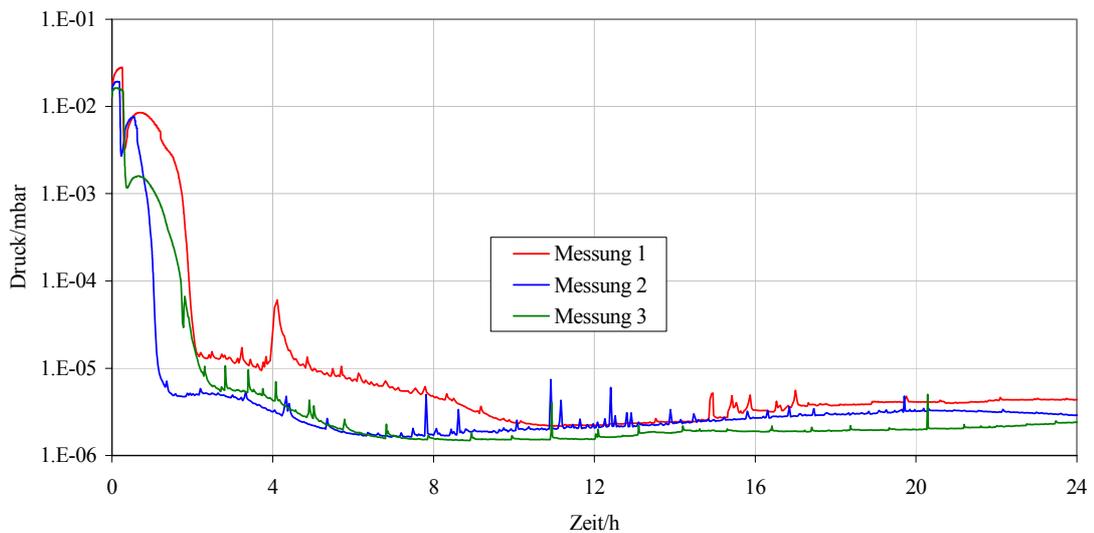


Abb.40 : Druckverlauf während des Abkühlens des Kryostaten
mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.19 : Anfangs-, Minimal- und Enddruck beim Abkühlen des
Kryostaten mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien

Messung	Zeolith Typ Linde 13X		SCII Aktivkohle		
	1	2	1	2	3
Anfangsdruck/mbar	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Minimaldruck/mbar	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Enddruck/mbar	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$

Die erreichten Minimaldrücke sind dabei bei allen Messungen bei der Aktivkohle geringer als beim Zeolith.

Der Enddruck ist bei Zeolith deutlich größer als der Minimaldruck.

Die Ursache dafür ist ein Leck im Kryostaten

Abb.41 zeigt den Temperaturverlauf der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe während des Abkühlens des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith , Abb.42 mit unregenerierter SCII Aktivkohle.

Abb.41 : Temperaturverlauf des CCD heads, der Adsorptionspumpe und der cold plate während des Abkühlens mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

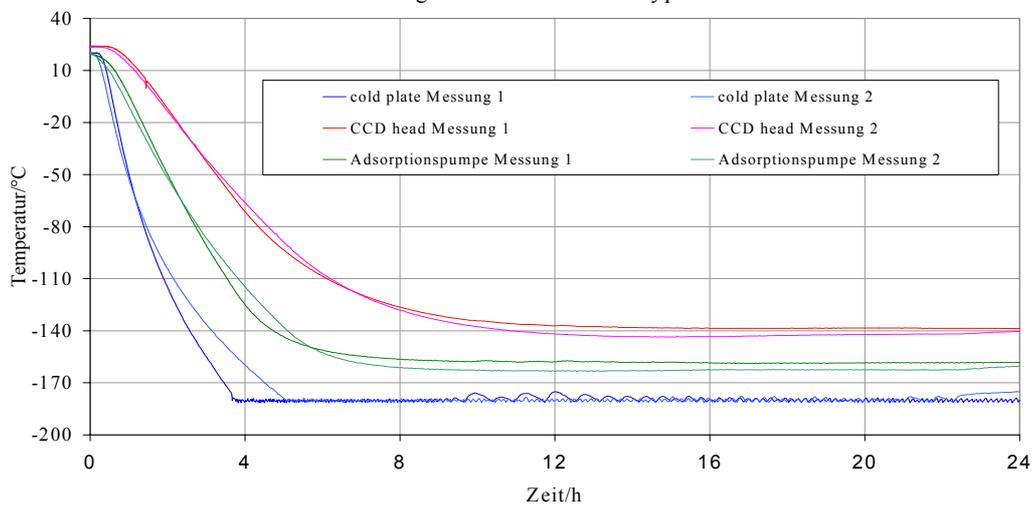
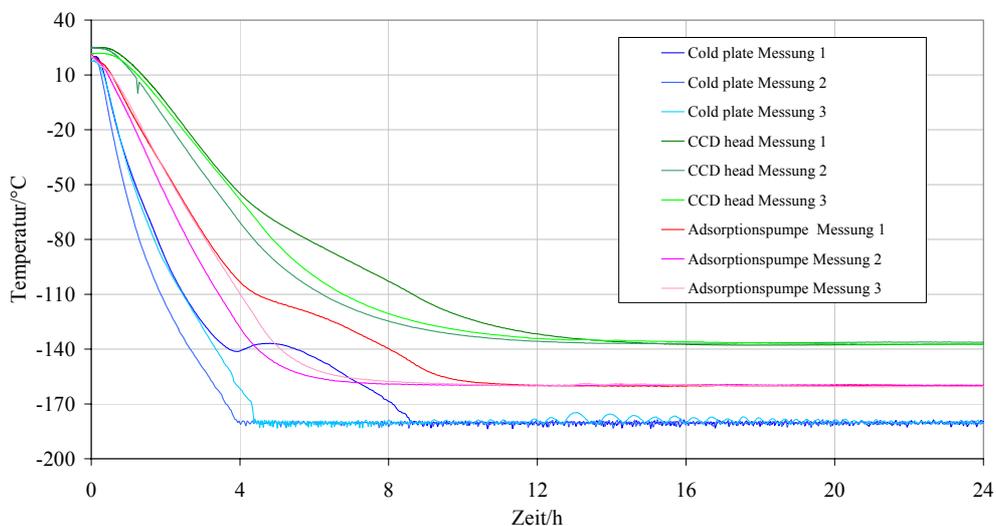


Abb.42 : Temperatur des CCD heads, der Adsorptionspumpe und der cold plate während des Abkühlens des Kryostaten mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.20 enthält die Anfangs- und Endtemperatur und die Abkühlzeiten für die Messungen mit unregeneriertem Zeolith, Tab.21 mit unregenerierter Aktivkohle.

Tab.20 : Temperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Abkühlzeiten beim Abkühlen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

Messung	Cold plate		CCD head		Adsorptionspumpe	
	1	2	1	2	1	2
Anfangstemperatur/°C	20,1	19,4	24,1	23,6	20,5	20,7
Endtemperatur/°C	-180,1	-175,2	-138,7	-140,3	-158,2	-160,3
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	3,7	4,8	13,2	10,6	8,6	7,2

Tab.21 : Temperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Abkühlzeiten beim Abkühlen des Kryostaten mit unregenerierter SCII Aktivkohle

Messung	Cold plate			CCD head			Adsorptionspumpe		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Anfangstemperatur/°C	20	19	17	25	25	22	21	21	20
Endtemperatur/°C	-180	-180	-181	-137	-136	-137	-160	-160	-160
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	8,6	3,9	4,4	14,2	11,3	15,7	10,9	7,7	9,5

Wie man aus den Tabellen entnimmt sind die erreichten Endtemperaturen ungefähr gleich.

Sie liegen für die cold plate bei ca. -180°C, für den CCD head bei ca. -140°C und für die Adsorptionspumpe bei etwa -160°C.

Abb. 43 zeigt die Stickstoffkonzentration im Kryostaten während des Abkühlens mit unregeneriertem Zeolith, Abb.44 die Wasserkonzentration.

Die erste Messung wurde mit einer Empfindlichkeit des Massenspektrometers von 10^{-10} mbar gemacht, die zweite mit einer von 10^{-8} mbar. Leider konnte aus technische Gründen keine Messung mit Aktivkohle gemacht werden.

Die erste Messung der Stickstoffkonzentration weist ab der 12. Stunde ein Plateau bei $1,2 \cdot 10^{-9}$ auf. Die Messbereich des Massenspektrometers erreichte hierbei seine obere Grenze.

Die Messungen mit der geringeren Empfindlichkeit von 10^{-8} mbar unterschritten über weite Bereiche der Messungen die Nachweisgrenze beider Gase.

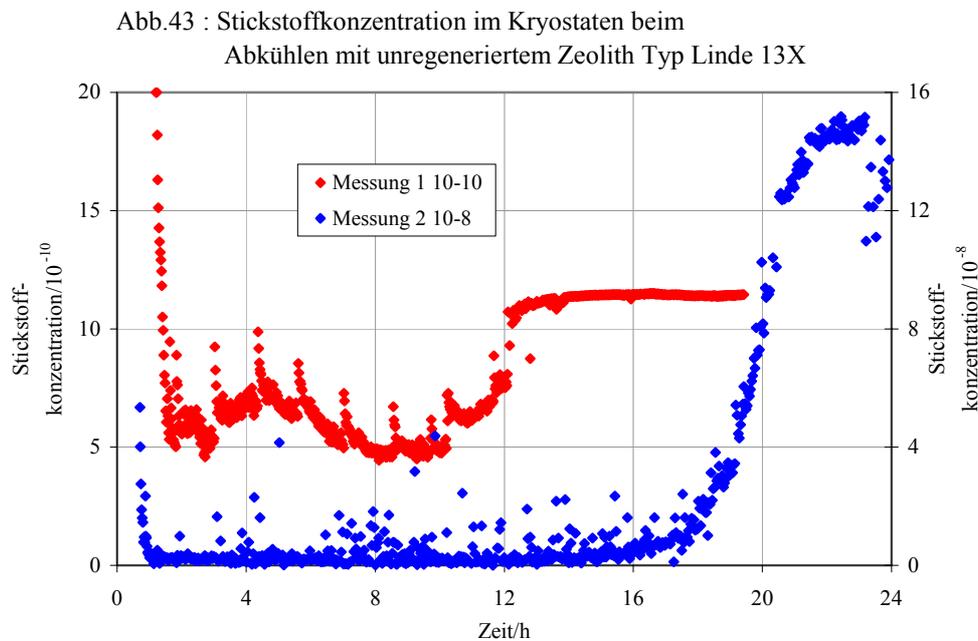
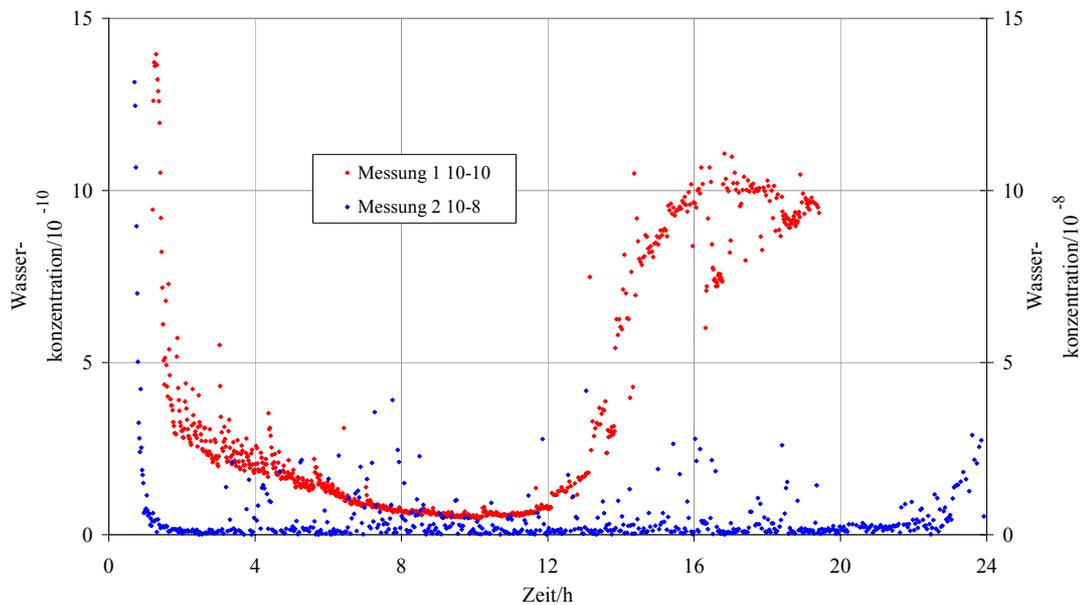


Abb.44 : Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Tab.22 gibt die gemessenen Anfangs-, Minimal- und Endwerte der Konzentrationen von Stickstoff und Wasser an.

Tab.22 : Stickstoff- und Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

Messung	Stickstoff		Wasser	
	1	2	1	2
Anfangswert	$2 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Minimalwert	$4,4 \cdot 10^{-10}$	0,0	$4,4 \cdot 10^{-11}$	0,0
Endwert	-	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Bei der ersten Messung ist hierbei der Minimalwert der Stickstoffkonzentration zehnmal höher als der von Wasser.

Abb.45 zeigt den Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten auf Raumtemperatur mit unregeneriertem Zeolith, Abb.46 mit unregenerierter Aktivkohle.

Der Druck steigt bei der ersten Messung mit unregeneriertem Zeolith nicht über den Wert von ca. $7 \cdot 10^{-3}$ mbar an. Der Grund hierfür liegt in der guten Wasseradsorption von Zeolith. Das beim Aufwärmen von den Wänden desorbierende Wasser wird vom Zeolith aufgenommen, so daß der Druck niedrig bleibt.

Der Druckanstieg weist beim Zeolith nach ca. 2 Stunden einen Rückgang auf, um anschließend wieder anzusteigen. Dagegen steigt der Druck beim Aufwärmen mit der Aktivkohle kontinuierlich an. Dieses Verhalten ist noch ungeklärt.

Abb.45 : Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

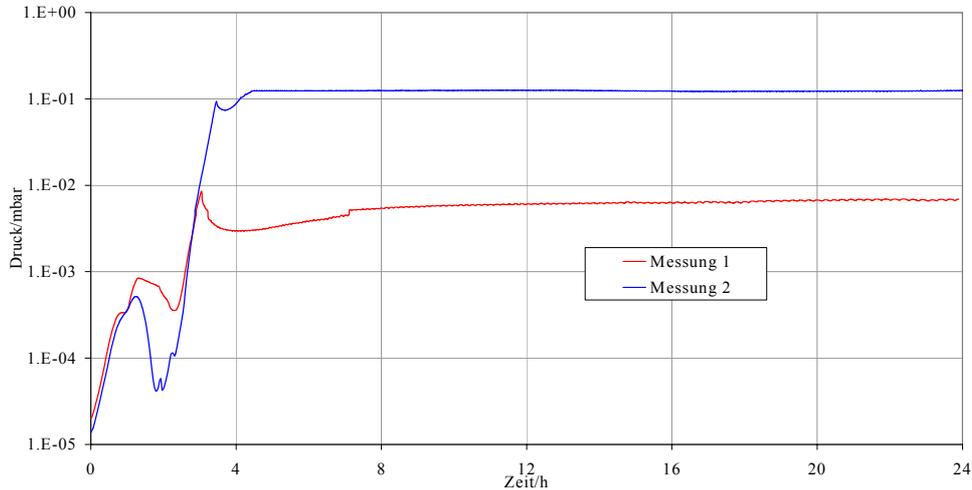
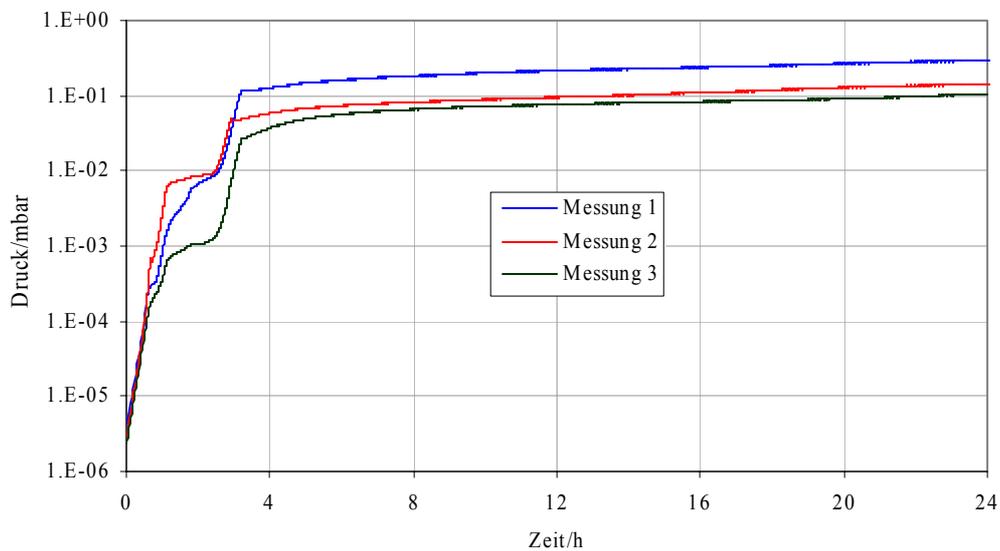


Abb.46 : Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.23 gibt den Anfangs- und Enddruck beim Aufwärmen mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien an.

Tab.23 : Anfangs- und Enddruck beim Aufwärmen des Kryostaten

mit unregenerierten Adsorptionsmaterialien

Adsorptions- material	Zeolith Typ Linde 13X		SCII Aktivkohle		
	1	2	1	2	3
Messung					
Anfangsdruck/ mbar	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Enddruck/ mbar	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

Abb.47 zeigt die Temperaturen von cold plate, CCD head und Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith, Abb.48 mit unregenerierter Aktivkohle.

Abb.47 : Temperaturen der cold plate, des CCD heads und der Adsorptionspumpe des Kryostaten beim Aufwärmen mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

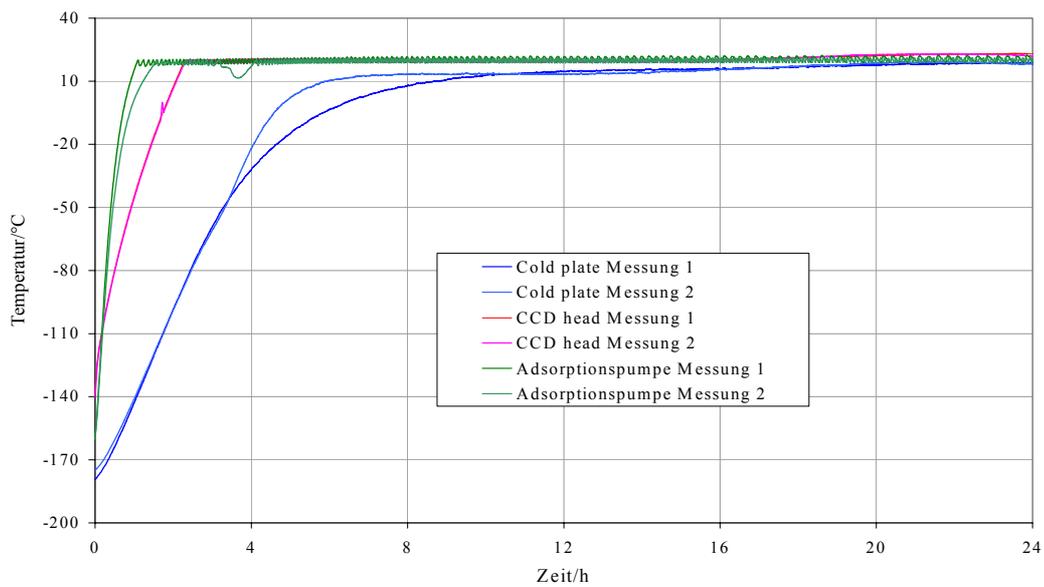
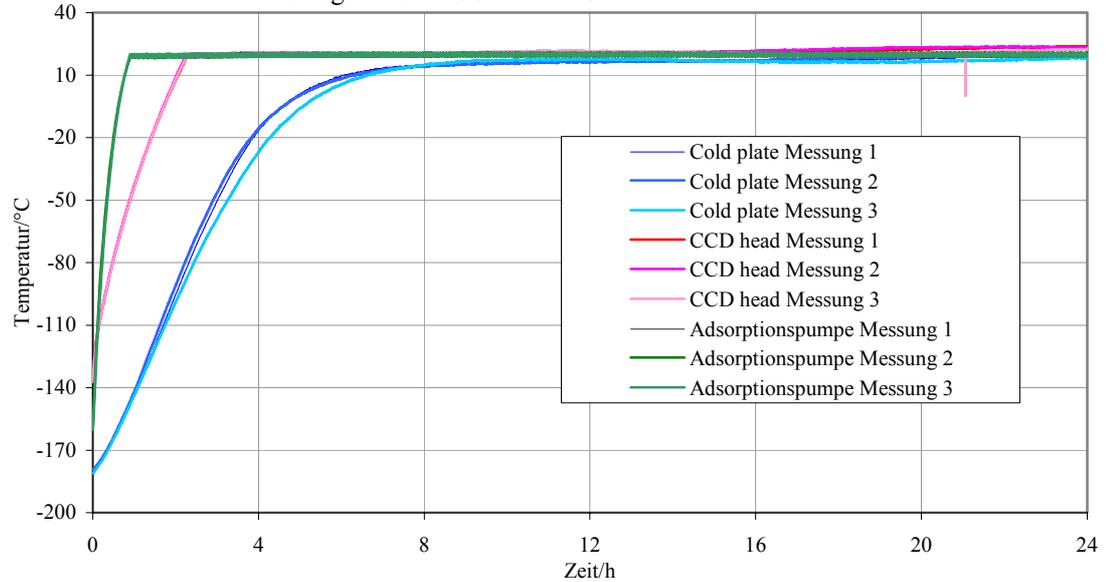


Abb.48 : Temperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregenerierter SCII Aktivkohle



Tab.24 gibt die Anfangs- und Endtemperatur sowie die Zeit bis zum Erreichen der Endtemperatur beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith, Tab.25 mit unregenerierter Aktivkohle an.

Tab.24 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Aufwärmzeiten beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

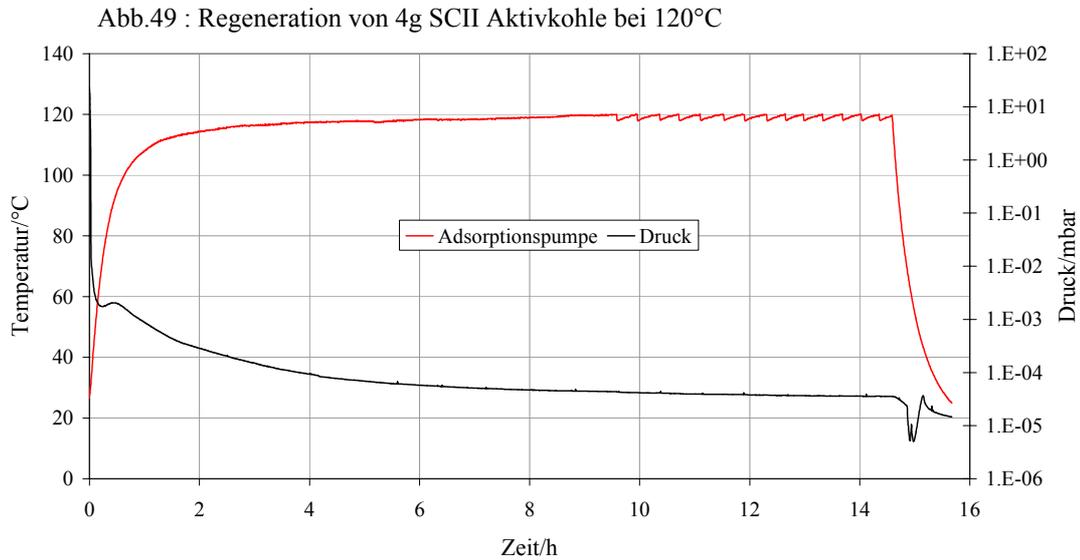
Messung	Cold plate		CCD head		Adsorptionspumpe	
	1	2	1	2	1	2
Anfangstemperatur/°C	-180	-175	-139	-140	-158	-160
Endtemperatur/°C	19	18	23	22	20	19
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur $\pm 1^\circ\text{C}$	20,2	17,7	19,1	17,7	1,1	1,5

Tab.25 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Aufwärmzeiten beim Aufwärmen des Kryostaten mit unregenerierter SCII Aktivkohle

Messung	Cold plate			CCD head			Adsorptionspumpe		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Anfangs-temperatur/°C	-182	-179	-181	-137	-136	-137	-160	-160	-160
End-temperatur/°C	19	19	18	24	23	23	20	19	19
Zeit/h bis zum Erreichen der End-temperatur±1°C	19,7	17,4	20,9	21,0	16,6	22,9	2,3	0,9	0,9

6.3 Regeneration

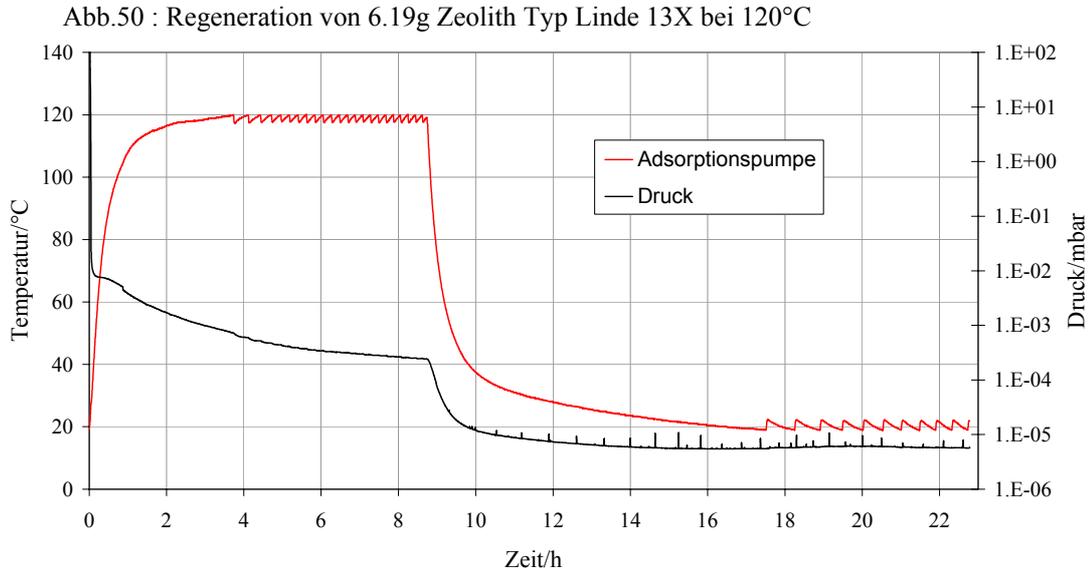
Abb.49 zeigt die Regeneration von SCII Aktivkohle im Kryostaten. Es sind dabei die Temperatur der Adsorptionspumpe sowie der Druckverlauf während des Abpumpens dargestellt. Einige charakteristische Zahlenwerte sind in Tab.26 wiedergegeben.



Tab.26 : Charakteristische Kennwerte der Regeneration von 4g SCII Aktivkohle bei 120°C

	Zeit/h	Temperatur/°C	Druck/mbar
Anfangsbedingungen	0	26,6	23
Beginn 120°C	9,6	120	4,4e-5
Ende 120°C	14,6	119,6	3,6e-5
Endbedingungen	15,7	25	1,5e-5

Abb.50 zeigt die Regeneration von Zeolith Typ Linde 13X. Interessant ist hierbei der Druckabfall beim Abkühlen des Zeoliths. Der Druckabfall ist durch Abnahme der Desorptionsrate mit sinkender Temperatur des Zeoliths zu erklären. Einige charakteristische Zahlenwerte sind in Tab.27 wiedergegeben.



Tab.27 : Charakteristische Kennwerte der Regeneration von 6,19g Zeolith Typ Linde 13X bei 120°C

	Zeit/h	Temperatur/°C	Druck/mbar
Anfangsbedingungen	0	19	1000
Beginn 120°C	3,7	120	$7,3 \cdot 10^{-4}$
Ende 120°C	8,6	120	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Endbedingungen	22,8	22	$5,7 \cdot 10^{-6}$

6.4 Messungen mit regenerierten Adsorptionsmaterialien

Abb.51 zeigt das Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit regenerierter Aktivkohle, Abb.52 mit regeneriertem Zeolith. Die Abpumpzeiten sind in Tab.28 angegeben.

Abb.51 : Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit regenerierter Aktivkohle SCII

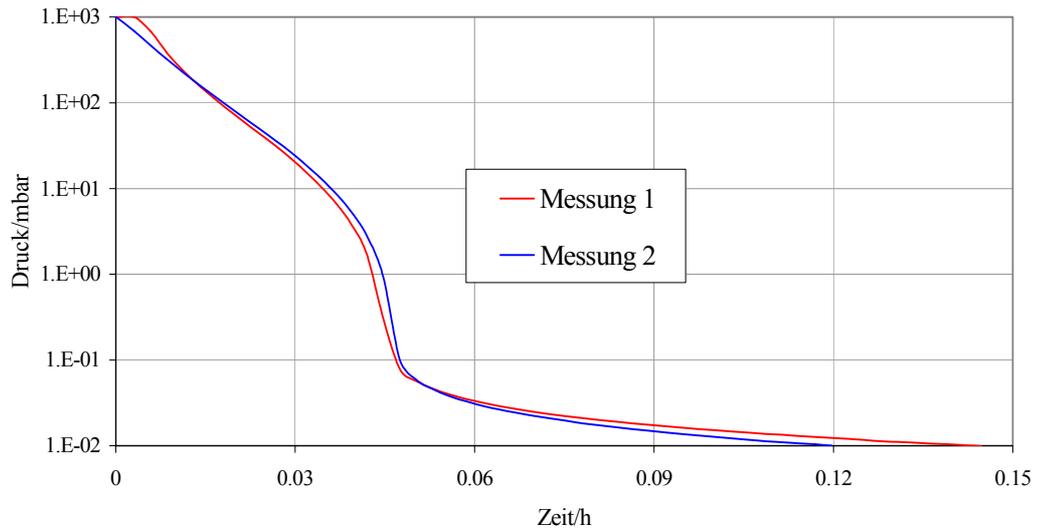
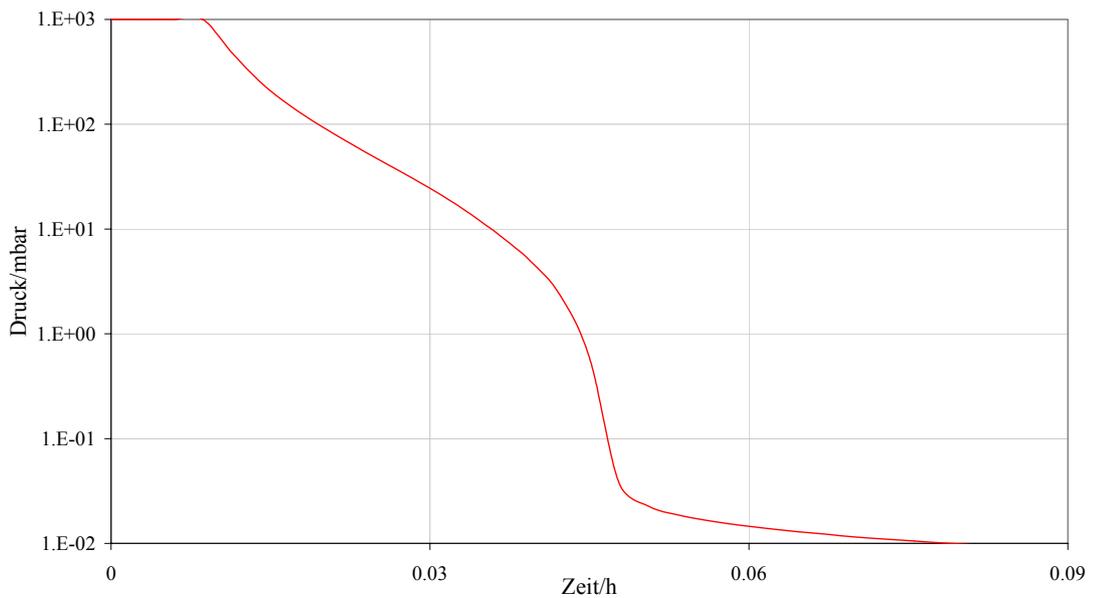


Abb.52 : Druckverlauf beim Abpumpen des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit regenerierten Zeolith Typ Linde 13X



Tab.28 : Abpumpzeiten des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit regenerierten Adsorptionsmaterialien

	SCII Aktivkohle		Zeolith Typ Linde 13X
Messung	1	2	1
Abpumpzeit/h	0,14	0,12	0,08

In Abb.53 ist das Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar mit regenerierter Aktivkohle zu erkennen, in Abb.54 mit regeneriertem Zeolith.

Wie man aus Abb.53 erkennt nimmt die Druckzunahme im Kryostaten mit der regenerierten Aktivkohle mit der Anzahl der Abpumpvorgänge und Messzyklen ab, da der Kryostat zunehmend weniger Wasser enthält.

Abb.53 : Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar mit regenerierter Aktivkohle SCII

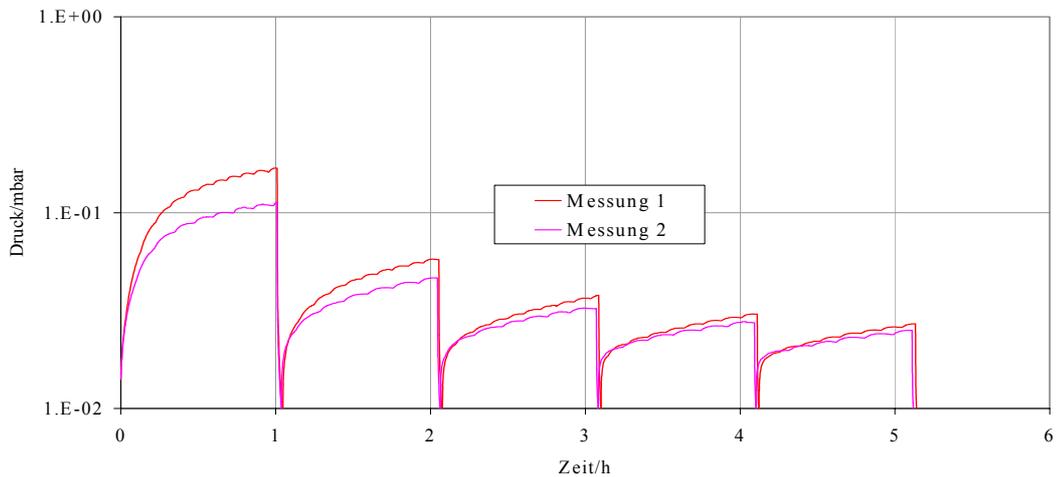
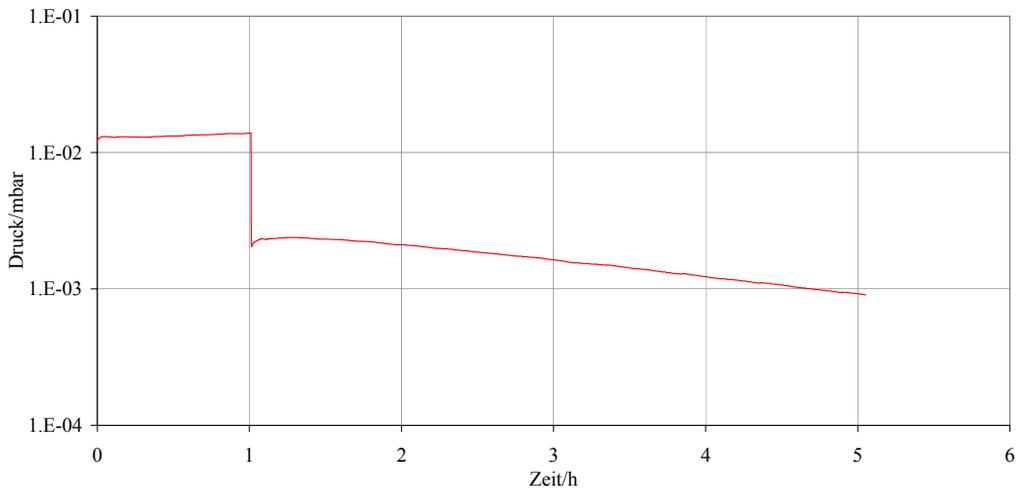


Abb.54 : Stabilisieren des Kryostaten auf 10^{-2} mbar mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Der Druck im Kryostaten nimmt mit dem regeneriertem Zeolith sogar ab, da dieses das von den Wänden desorbierende Wasser gut aufnimmt.

Tab.29 gibt den Anfangs- und Enddruck für das Stabilisieren des Kryostatendruckes mit regenerierten Adsorptionsmaterialien an.

Tab.29 : Stabilisieren des Kryostatendruckes auf 10^{-2} mbar mit regenerierten Adsorptionsmaterialien

Messung	SCII Aktivkohle		Zeolith Typ Linde 13X
	1	2	1
Anfangsdruck/mbar	0,17	0,11	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Enddruck/mbar	0,03	0,03	$9,1 \cdot 10^{-4}$

Abb.55 zeigt den Druckverlauf während des Abkühlens des Kryostaten mit regenerierter Aktivkohle, Abb.56 mit regeneriertem Zeolith.

Man erkennt auch hier den starken Druckabfall im Kryostaten während ca. der ersten Stunde des Abkühlens aufgrund der Kondensation von Wasser.

Die Druckanstiege mit der Aktivkohle in diesem Zeitraum sind auf die Reinigungen des Massenspektrometerfilaments zurückzuführen.

Tab.30 enthält die Werte für den Anfangs-, Minimal- und Enddruck beim Abkühlen des Kryostaten mit den regenerierten Adsorptionsmaterialien.

Wie man aus der Tabelle entnimmt ist der erreichte Minimaldruck mit der Aktivkohle geringer als mit dem Zeolith, obwohl der Anfangsdruck von diesem deutlich geringer war. Das deutet auf eine starke Adsorption des Zeoliths von Wasser hin.

Diese hat eine verminderte Adsorption von Stickstoff zur Folge, so daß der erreichte Minimaldruck geringer ausfällt.

Bei allen Messungen ist der Enddruck größer als der Minimaldruck. Der Unterschied zwischen diesen ist bei Zeolith am größten.

Ein Leck im Kryostaten ist die Ursache hierfür.

Abb.55 : Druckverlauf während des Abkühlens des Kryostaten
mit regenerierter Aktivkohle SCII

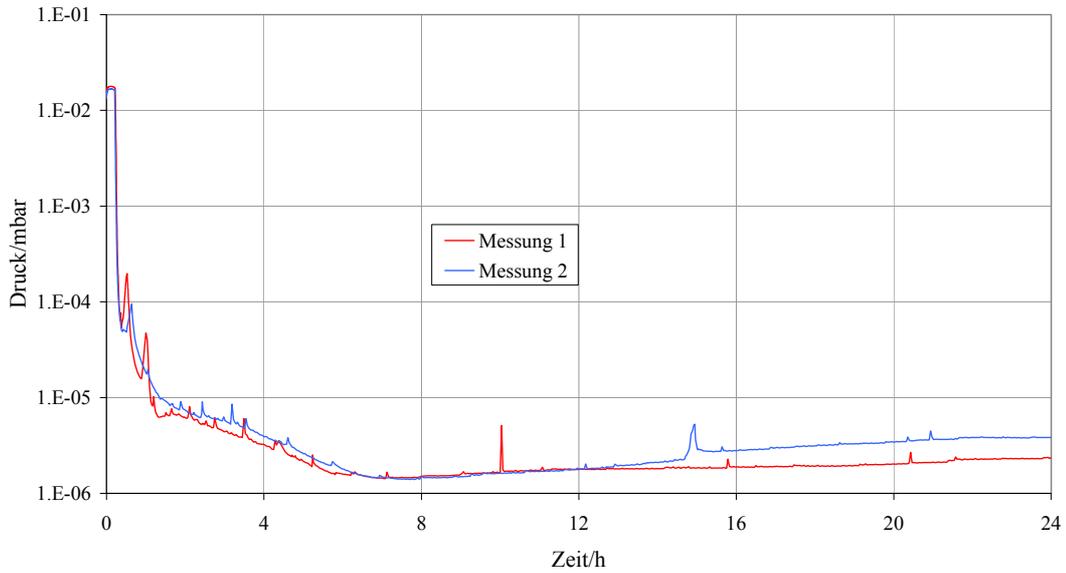
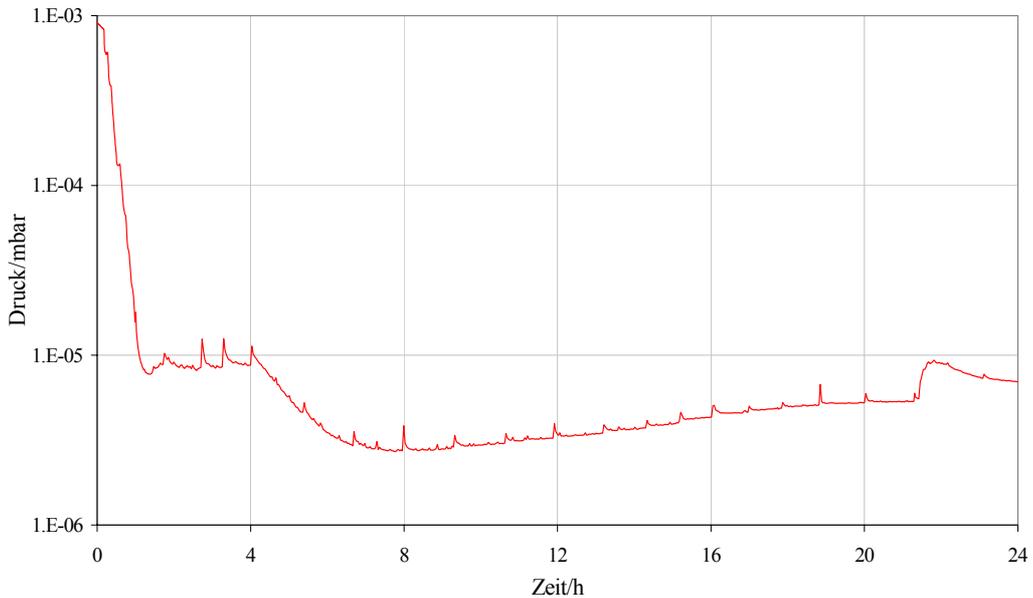


Abb.56 : Druckverlauf beim Abkühlen des Kryostaten
mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Tab.30 : Anfangs-, Minimal- und Enddruck beim Abkühlen des
Kryostaten mit regenerierten Adsorptionsmaterialien

	Zeolith Typ Linde 13X	SCII Aktivkohle	
Messung	1	1	2
Anfangsdruck/mbar	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Minimaldruck/mbar	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Enddruck/mbar	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$

Der Temperaturverlauf der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe während des Abkühlens des Kryostaten mit regenerierter Aktivkohle ist in Abb.57 zu sehen.

Abb.58 zeigt den Temperaturverlauf mit regeneriertem Zeolith.

Abb.57 : Temperaturverlauf des CCD head, der Adsorptionspumpe und der cold plate während des Abkühlens mit regenerierter SCII Aktivkohle

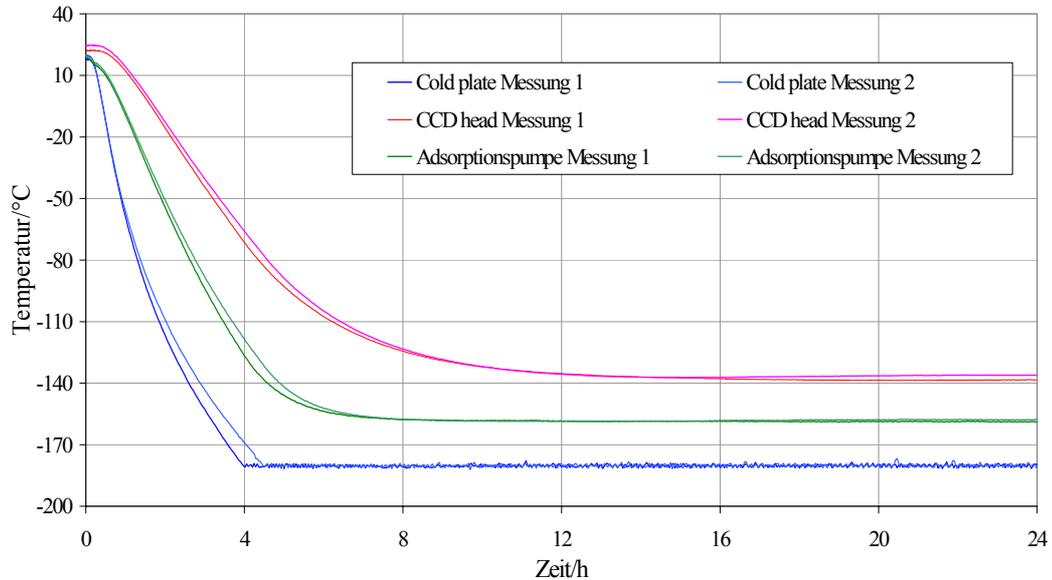
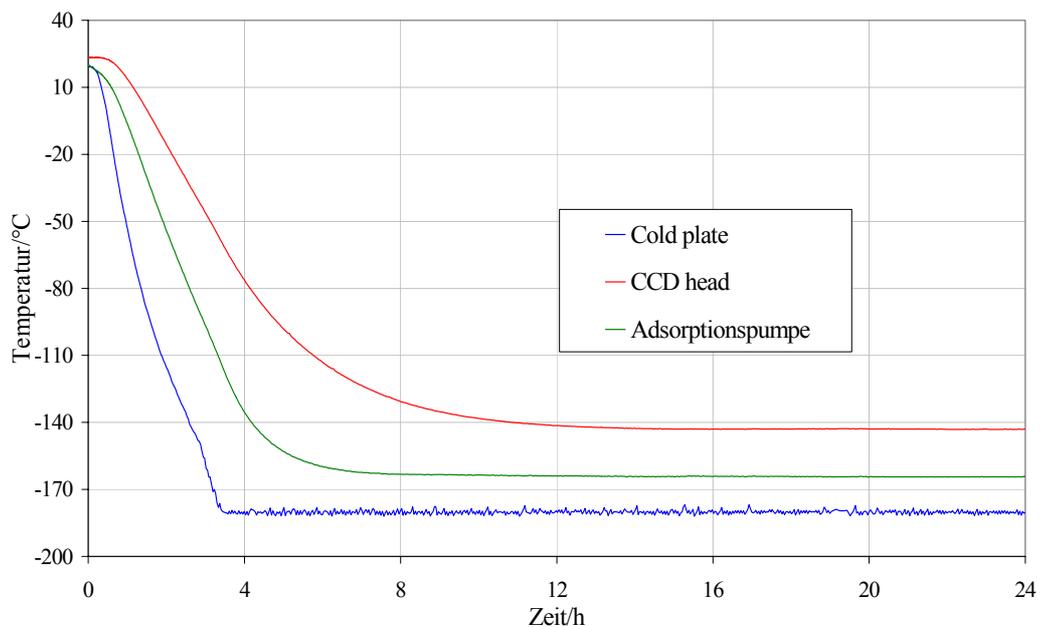


Abb.58 : Temperaturen von CCD head, cold plate und Adsorptionspumpe beim Abkühlen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Tab.31 enthält die Anfangs- und Endtemperaturen und die Abkühlzeiten für die Aktivkohle, Tab.32 für das Zeolith.

Tab.31 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Abkühlzeiten beim Abkühlen des Kryostaten mit regenerierter SCII Aktivkohle

Messung	Cold plate		CCD head		Adsorptionspumpe	
	1	2	1	2	1	2
Anfangstemperatur/°C	18	20	22	25	20	20
Endtemperatur/°C	-180	-180	-138	-136	-159	-158
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	3,9	4,4	14,0	11,5	8,5	7,5

Tab.32 : Anfangs- und Endtemperaturen der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe und die Abkühlzeiten beim Abkühlen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

Messung	Cold plate		CCD head		Adsorptionspumpe	
	1	2	1	2	1	2
Anfangstemperatur/°C	19		23		20	
Endtemperatur/°C	-180		-143		-164	
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	3,4		12,7		7,5	

Die Stickstoffkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regenerierter Aktivkohle ist in Abb.60 zu erkennen.

Die erste Messung wurde dabei mit einer Empfindlichkeit des Massenspektrometers von 10^{-9} mbar gemacht, die zweite mit einer von 10^{-10} mbar.

Man erkennt in beiden Fällen einen Anstieg der Konzentration nach dem Erreichen eines Minimums. Dies ist auf ein Leck im Kryostaten zurückzuführen.

Abb.60 : Stickstoffkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten
mit regenerierter SCII Aktivkohle

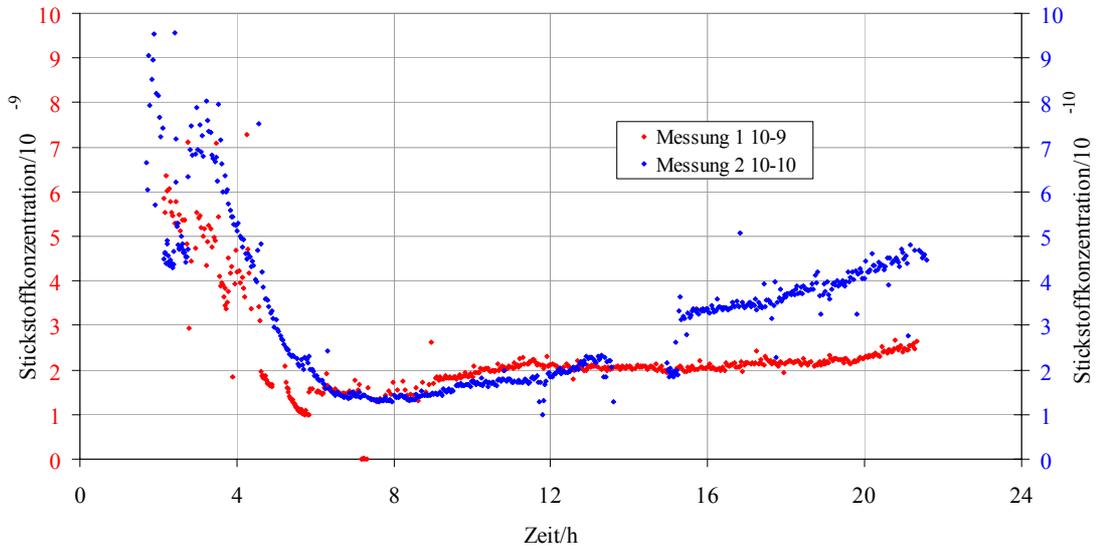
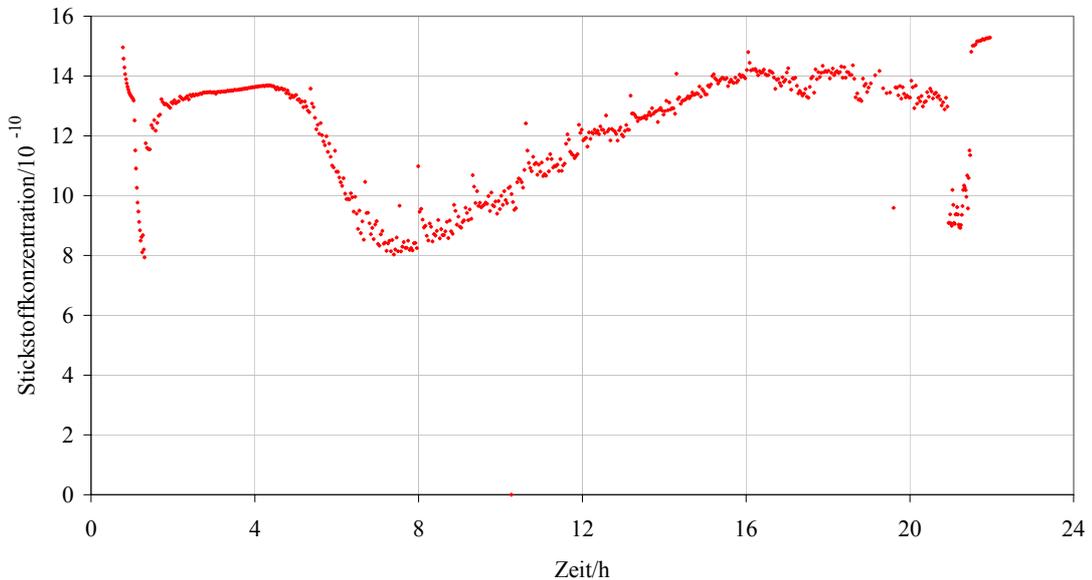


Abb.61 zeigt die Stickstoffkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith. Auch hier ist nach dem Erreichen eines Minimaldruckes nach einer Zeit von ca. 7 h ein Anstieg der Konzentration zu erkennen.

Abb.61 : Stickstoffkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten
mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Die gemessenen Wasserkonzentrationen sind in Abb.62 für die regenerierte Aktivkohle und in Abb.63 für das regenerierte Zeolith zu sehen.

Die Konzentrationen bleiben dabei nach einem Abfall ziemlich konstant. Nur bei Zeolith ist ab ca. der 14. Stunde ein Anstieg zu erkennen.

Die Wasserkonzentration ist dabei bei der zweiten Messung mit Aktivkohle mit einer Empfindlichkeit von 10^{-10} mbar des Massenspektrometers deutlich geringer als bei der Messung mit Zeolith, die mit der gleichen Empfindlichkeit gewonnen wurde.

Abb.62 : Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regenerierter SCII Aktivkohle

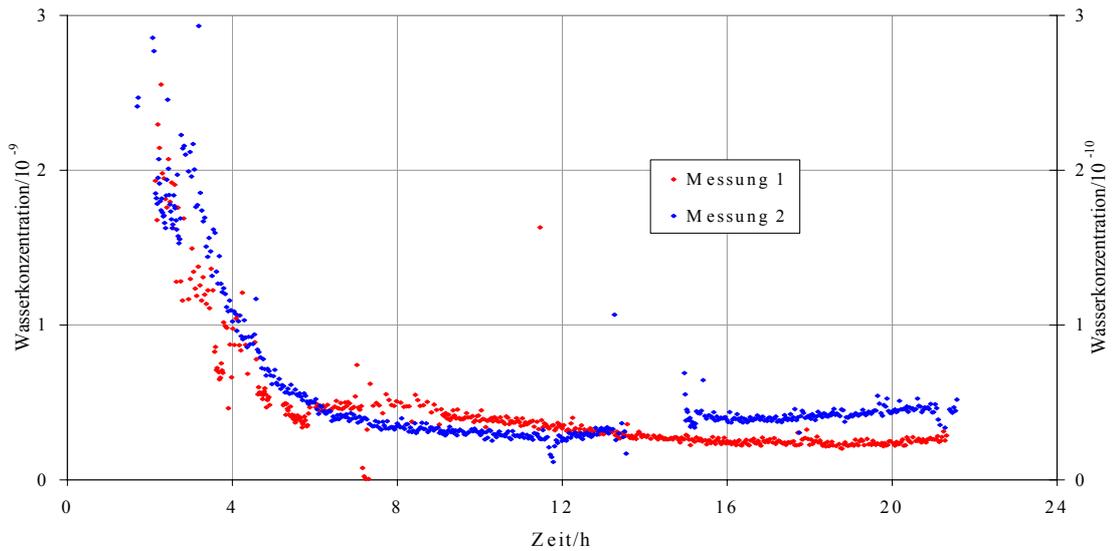
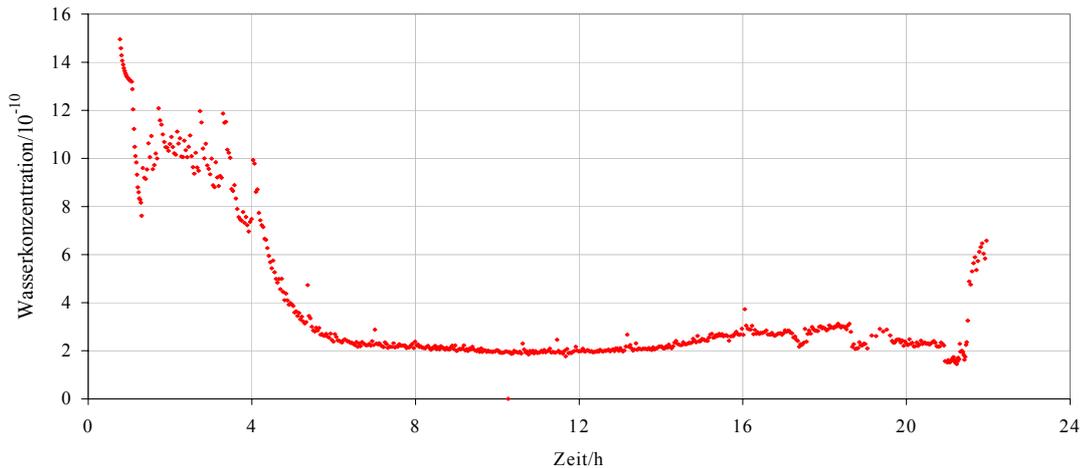


Abb.63 : Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Tab.33 gibt die Werte für die gemessene Anfangs-, Minimal- und Endkonzentration von Wasser und Stickstoff für die Aktivkohle, Tab.34 für das Zeolith an.

Tab.33 : Stickstoff- und Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regenerierter SCII Aktivkohle

Messung	Stickstoff		Wasser	
	1	2	1	2
Anfangskonzentration	$6 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Minimalkonzentration	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Endkonzentration	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$

Tab.34 : Stickstoff- und Wasserkonzentration beim Abkühlen des Kryostaten mit regeneriertem SCII Zeolith Typ Linde 13X

	Stickstoff	Wasser
Anfangskonzentration	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Minimalkonzentration	$8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Endkonzentration	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$

Abb.64 zeigt den Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierter Aktivkohle. Interessant ist hierbei der kurzzeitige Druckrückgang nach ca. 1 Stunde. Der Grund hierfür ist noch ungeklärt.

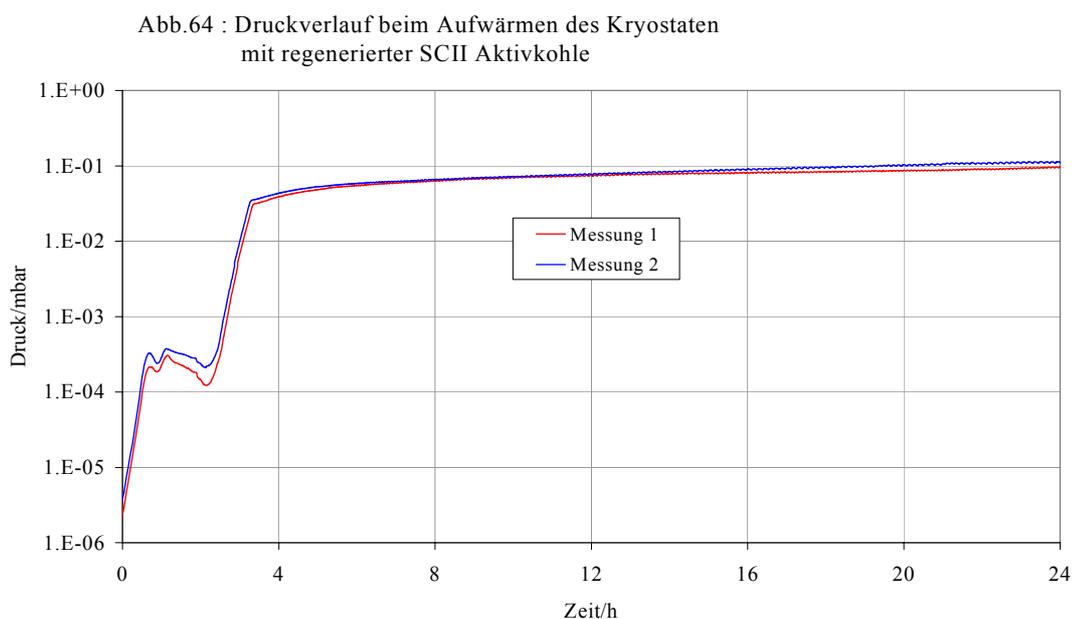
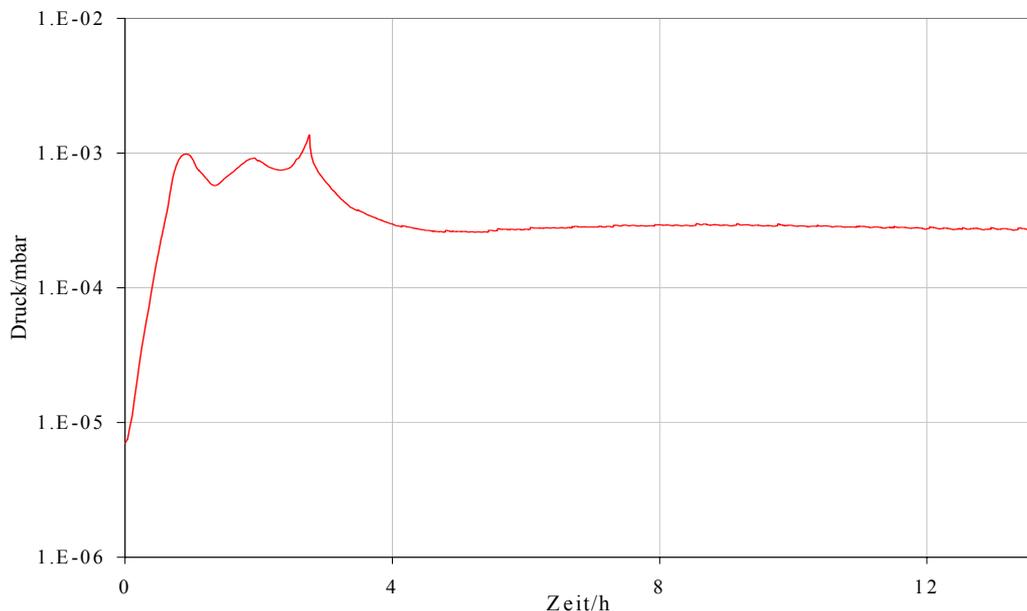


Abb.65 zeigt den Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith.

Beachtenswert ist hierbei der Druckrückgang nach Erreichen eines Maximums bei ca. der 3.Stunde. Dies ist durch die Aufnahme von von den Wänden desorbierendem Wasser durch das Zeolith zu erklären. Der Druck stabilisiert sich danach auf einem niedrigen Niveau von ca. $3 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Abb.65 : Druckverlauf beim Aufwärmen des Kryostaten auf Raumtemperatur mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Der gemessene Anfangs- und Enddruck beim Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierten Adsorptionsmaterialien ist in Tab.35 angegeben.

Tab.35 : Anfangs- und Enddruck beim Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierten Adsorptionsmaterialien

Messung	SCII Aktivkohle		Zeolith Typ Linde 13X
	1	2	1
Anfangsdruck/mbar	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Enddruck/mbar	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Abb.66 zeigt den Temperaturverlauf der cold plate, des CCD head und der Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierter Aktivkohle, Abb.67 mit regeneriertem Zeolith.

Abb.66 : Temperaturverlauf des CCD heads, der cold plate und der Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierter SCII Aktivkohle

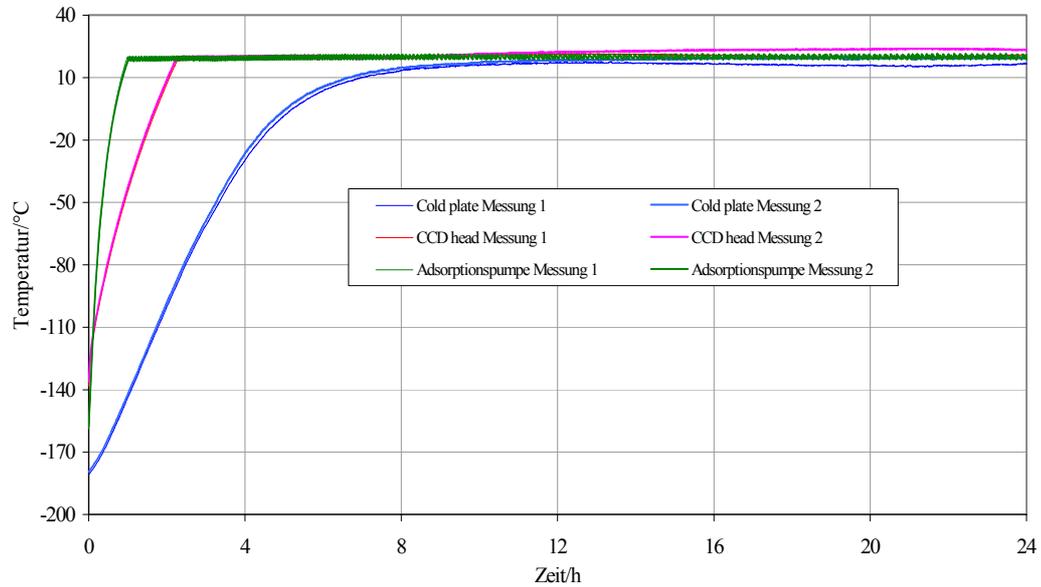
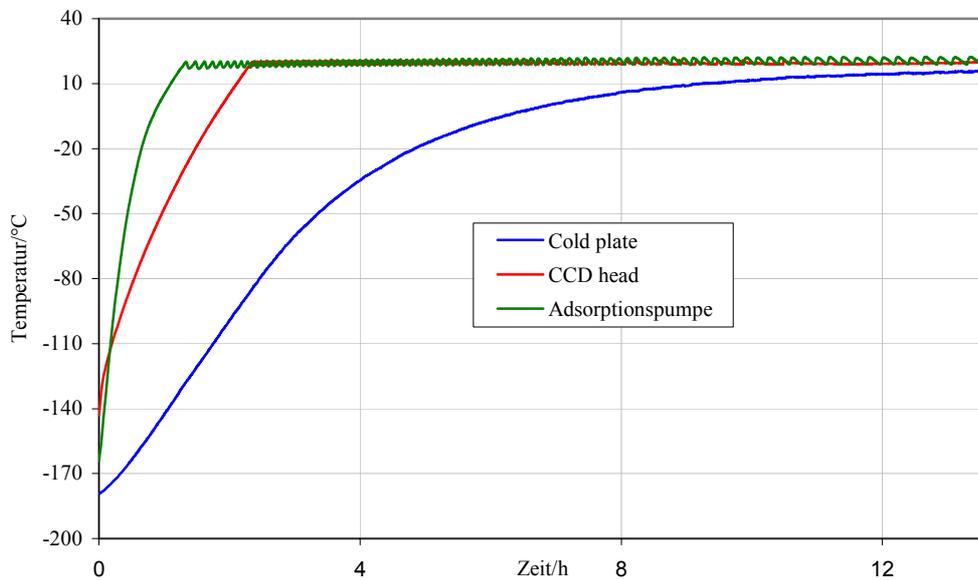


Abb.67 : Temperaturen des CCD head, der cold plate und der Adsorptionspumpe beim Aufwärmen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X



Tab.36 gibt die Anfangs- und Endtemperaturen und die Aufwärmzeiten für die Aktivkohle, Tab.37 für das Zeolith an.

Tab.36 : Anfangs- und Endtemperaturen sowie die Aufwärmzeiten für das Aufwärmen des Kryostaten mit regenerierter SCII Aktivkohle

Messung	Cold plate		CCD head		Adsorptionspumpe	
	1	2	1	2	1	2
Anfangstemperatur/°C	-181	-180	-138	-136	-159	-158
Endtemperatur/°C	17	19	21	23	20	21
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	9,6	11,0	2,3	11,0	1,0	1,0

Tab.37 : Anfangs- und Endtemperaturen sowie die Aufwärmzeiten für das Aufwärmen des Kryostaten mit regeneriertem Zeolith Typ Linde 13X

	Cold plate	CCD head	Adsorptionspumpe
Anfangstemperatur/°C	-180	-143	-164
Endtemperatur/°C	15	20	21
Zeit/h bis zum Erreichen der Endtemperatur±1°C	11,5	2,3	1,3

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Regeneration

Eine gute Regeneration von Aktivkohle wird schon bei Raumtemperatur erreicht. Das Zeolith muß dagegen auf hohe Temperaturen erhitzt werden, um es von dem adsorbierten Wasser vollständig zu befreien (s. 5.4).

Das adsorbierte Wasser verhindert eine gute Adsorption von Stickstoff.

Diese ist jedoch erforderlich um das durch Lecks und Diffusion durch die O-Ringe eintretende Stickstoff aufzunehmen und so den Druck im Kryostaten über eine lange Betriebsdauer konstant zu halten.

Außerdem verhindert es die Aufnahme von anderen Kontaminanten wie z.B. Kohlenwasserstoffen.

Überdies besteht die Gefahr, daß die Regeneration des Zeoliths im Kryostaten bei hohen Temperaturen eine Kontamination durch austretende Gase zur Folge hätte. Diese könnte durch die Leimbinder, mit denen das Zeolith versetzt ist, entstehen.

Eine Regeneration des Zeoliths außerhalb des Kryostaten könnte im Prinzip erfolgen. Das Zeolith müßte jedoch sehr schnell bei normalen Raumbedingungen in den Kryostaten eingebaut und dieser gleich abgepumpt werden. Das Zeolith nimmt nämlich bei Raumbedingungen sehr schnell Wasser auf (s. 5.3).

Eine Möglichkeit wäre den Vakuumofen nach der Regeneration mit trockenem Stickstoff zu belüften. Der Stickstoff besetzt sozusagen das Zeolith und verhindert so eine schnelle Wasseraufnahme.

Es kann dann im Kryostaten bei Raumtemperatur durch Abpumpen besser als das Wasser entfernt werden.

Diese Probleme entfallen mit der Aktivkohle. Diese regeneriert gut bei Raumtemperatur durch das Abpumpen des Kryostaten (s.5.4).

Meine Empfehlung ist den Kryostaten auf einen möglichst geringen Druck abzupumpen und so die Aktivkohle optimal zu regenerieren.

7.2 Abkühlen

Der Druckverlauf im Kryostaten folgt im Prinzip zwei Schritten :

Die erste Phase dauert ca. 1-2 Stunden und ist durch einen starken Druckabfall im Kryostaten gekennzeichnet (s. 6.2, 6.3 u. 6.5).

Der Grund hierfür liegt in der Kondensation von Wasserdampf an den abkühlenden Kryostatenwänden. Der Druck fällt hierbei um ca. drei Zehnerpotenzen von etwa 10^{-2} mbar auf ca. 10^{-5} mbar ab.

Dieser Prozess verdeutlicht den hohen Wasseranteil im Kryostaten. Der verbleibende Druck entspricht etwa dem Stickstoffpartialdruck im Kryostaten. Der Wasserdampfpartialdruck entspricht jetzt etwa dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der Temperatur der kältesten Flächen im Kryostaten (s. Abb.1).

In der zweiten Phase adsorbiert die Adsorptionspumpe während ihres fortschreitenden Abkühlens überwiegend Stickstoff. Das Kennzeichen dieser Phase ist ein langsames Abnehmen des Druckes im Kryostaten. Dieser Prozess setzt sich solange fort bis die Pumpe ihre Gleichgewichtstemperatur erreicht hat.

Der Wasserdampfgehalt bleibt nach dem Erreichen der Gleichgewichtstemperaturen konstant, während der Stickstoffanteil durch Lecks langsam wieder zunimmt.

Die niedrigsten Minimaldrücke erreicht die Aktivkohle während des Abkühlens des Kryostaten. Sie sind geringer als die mit Zeolith bzw. ohne Adsorptionsmaterial erreichten.

Die bei der Abkühlung erreichten Temperaturen sind dabei für den CCD head ca. -140°C , für die cold plate ca. -180°C und für die Adsorptionspumpe ca. -160°C .

Mein Vorschlag für die Adsorptionspumpe ist die Vorteile von Aktivkohle und Zeolith zu kombinieren:

Das Zeolith ist aufgrund seiner hohen Affinität zu Wasser gut dazu geeignet den Kryostaten trocken zu halten, während die Aktivkohle besser für die Adsorption von Stickstoff geeignet zu sein scheint. Das Zeolith sollte außerhalb des Kryostaten regeneriert werden und anschließend zusammen mit der Aktivkohle als Adsorptionspumpe dienen. Dies kann in 2 verschiedenen Behältern oder als Mischung erfolgen.

Der Kryostat wird dann auf einen möglichst niedrigen Druck abgepumpt, damit die Adsorptionsmaterialien am Anfang möglichst gering beladen sind und man so ihre Kapazität beim Abkühlen optimal ausnützen kann.

Die thermische Ankopplung der Adsorptionspumpe an die Kühlung des Kryostaten sollte optimiert werden, um ein möglichst geringe Temperatur zu erreichen und so die Gasadsorption der Pumpe zu verbessern.

Ein Überprüfen dieses Vorschlages steht noch aus.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Wutz, Adam, Walcher : Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis, Kapitel 3 : Sorption und Desorption, Vieweg Verlag 6. Auflage Braunschweig, Wiesbaden 1997
- [2] H.S. Nalwa : Handbook of surfaces and interfaces of materials, Volume 5 : Use of porous materials for cryopumping, Academic press 2001
- [3] M. Jaroniec, R. Madey : Studies in physical and theoretical chemistry, Band 59 : Physical adsorption on heterogeneous solids, Elsevier Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1988
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing : Adsorption by powders & porous solids, Academic Press 1999
- [5] Kast, Werner : Adsorption aus der Gasphase, Verlag Chemie, Weinheim 1988
- [6] Alan Dyer : Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons Ltd., 1988
- [7] R. Szostak : Handbook of molecular sieves, Van Nostrand Reinhold, New York 1992
- [8] S.A. Stern, F.S. DiPaolo : The adsorption of molecular sieves at low pressures and temperatures. The effect of preadsorbed water,
Journal of vacuum science and technology 4, 347 (1967)
- [9] <http://www.astronomy.ohio-state.edu/~is1/PAPERS/Aadsorb.html>
- [10] <http://www.sao.ac.za/~wpk/ccd/ustrip.html>
- [11] <http://www.not.iac.es/CCD-world/archive/CCD-world.96.hypermail/0105.html>
- [12] R.C. Bansal, J.B. Donnet, Fritz Stoeckli : Active carbon, Marcel Dekker, Inc., New York 1991
- [13] Jean Louis Lizon : Technical operation manual : continuous flow cryostat, VLT-MAN-ESO-13600-1310
- [14] Betriebsanleitung PT 800 010 BD/A Pfeiffer Vakuumtechnik
- [15] Reinhold Dorn : Technical operation manual : Crymac
- [16] User Manual Omega CN76000
- [17] Omega CN 76000 Protocol for RS-485 Communication
- [18] Betriebsanleitung Balzers Instruments BG 803 155 BD
- [19] Betriebsanleitung Balzers Instruments BG 803 082 BD
- [20] Supavac manual, VG Analysis LTD, England
- [21] Bedienungsanleitung PC20TR BMC Meßsysteme GmbH
- [22] Bedienungsanleitung HV-Eckventil Bestell- Nr. 26332, VAT Vakuumventile AG, Schweiz

A. Anhang

A.1 LabView Programm Crysupavac.vi

Das LabView Programm Crysupavac liest die Messwerte der Temperaturregler des Crymac Kontrollinstrument aus und stellt die Sollwerte ein. Außerdem wird vom Kontrollinstrument TPG 252 des Vakuummeters der Druckwert eingelesen.

Beides geschieht über über zwei serielle RS 232 Schnittstellen des Crymac. Die Temperaturen und der Druck werden auf der Benutzeroberfläche graphisch dargestellt und die Daten in eine Textdatei abgespeichert.

Überdies wird mit diesem Programm das Quadrupolmassenspektrometer Supavac angesteuert und ausgelesen.

Das geschieht mit der PC Messkarte PC20TR, indem die Spannung des Analogausgangs der Karte auf den Programmeingang S3 des Massenspektrometers gegeben wird. Die Spannung steigt von 0-5V und entspricht linear einer Atommasse von 0-100 amu.

Die Messwerte werden vom Oszilloskopausgang S2 des Massenspektrometers in den Analogeingang der Messkarte gegeben. Sie gehen von 0-10V.

Eine kurze Bedienungsanleitung befindet sich in Abschnitt 4.8.1

Abb. A.1.1 : Anschlüsse des LabView Programms Crysupavac

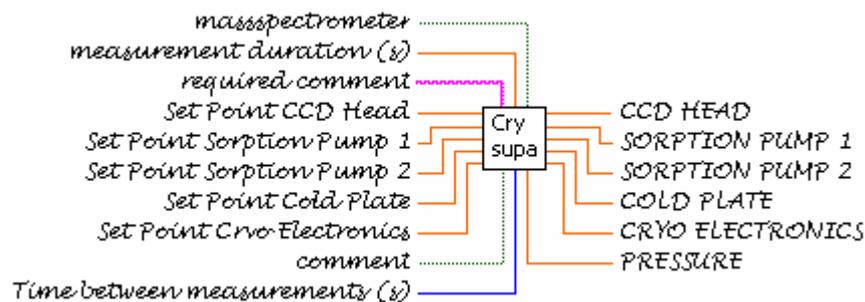


Abb. A.1.2 : Benutzeroberfläche des LabView Programms
Crysupavac

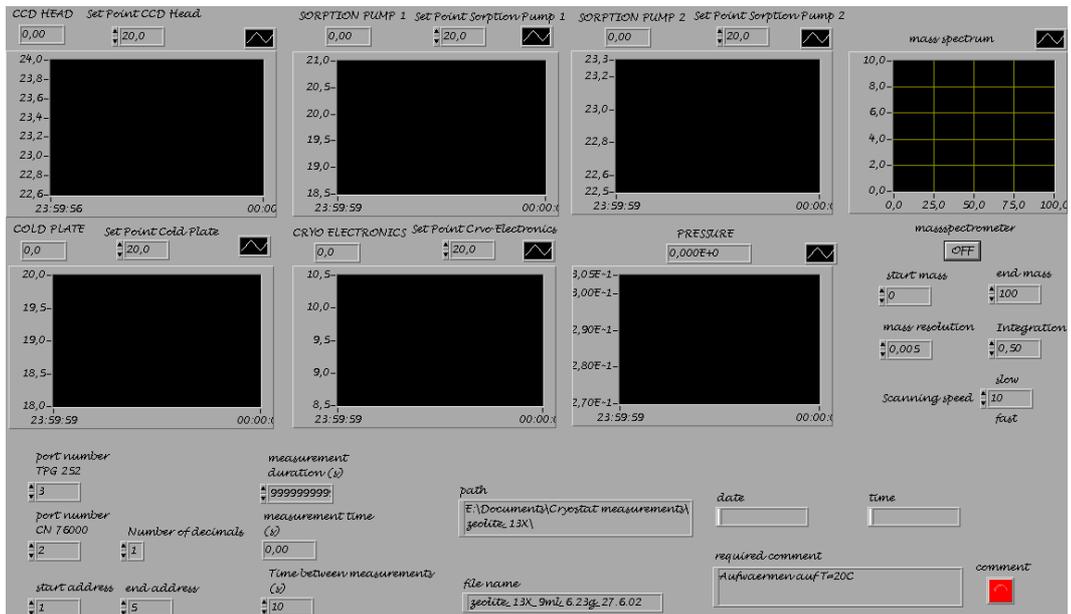
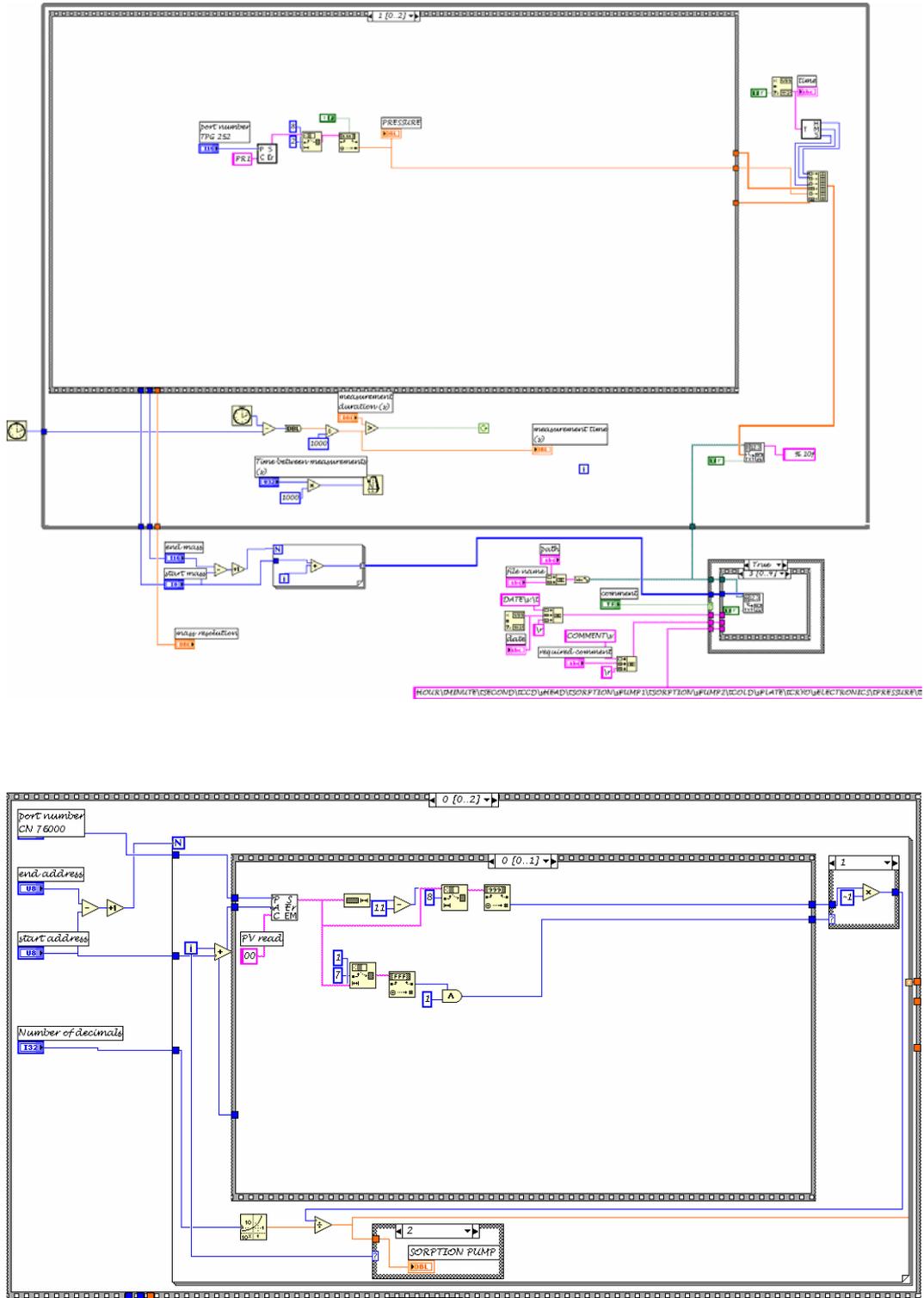
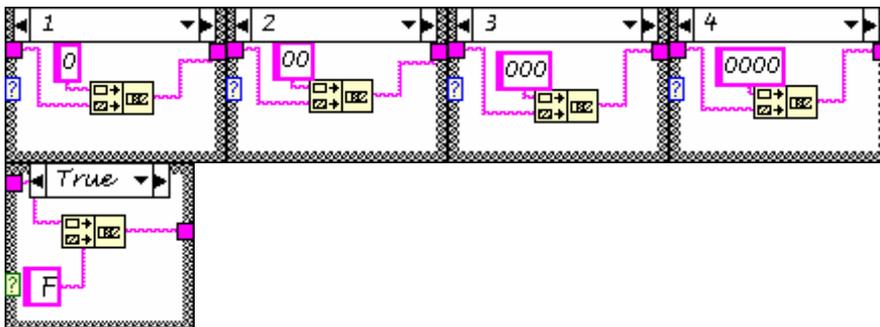
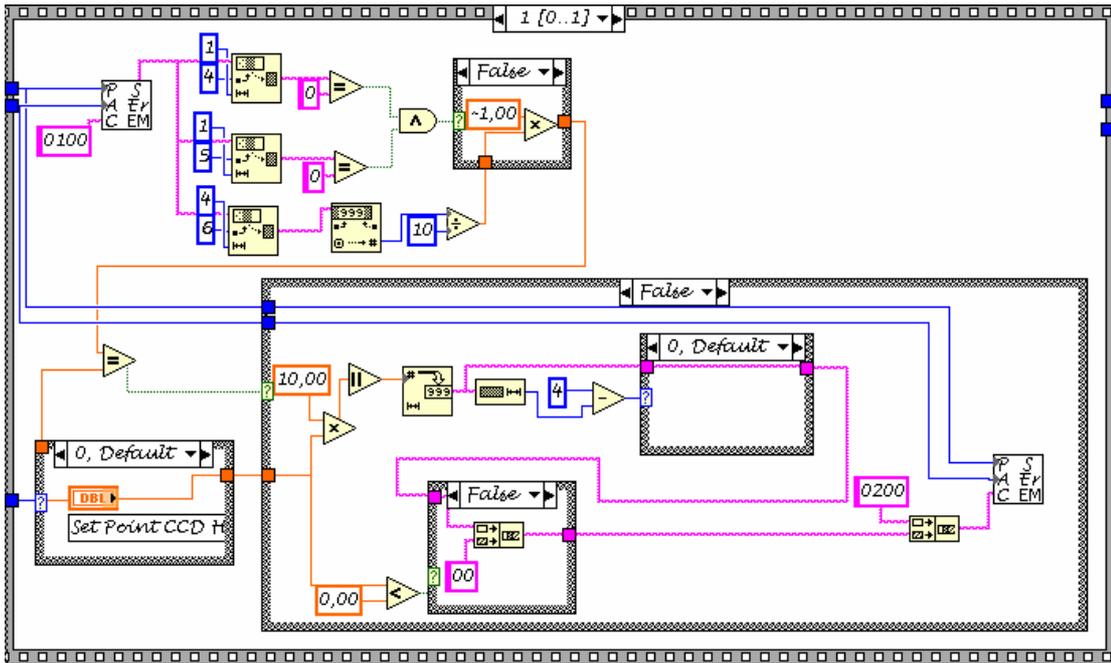
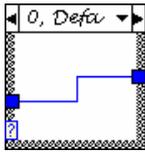
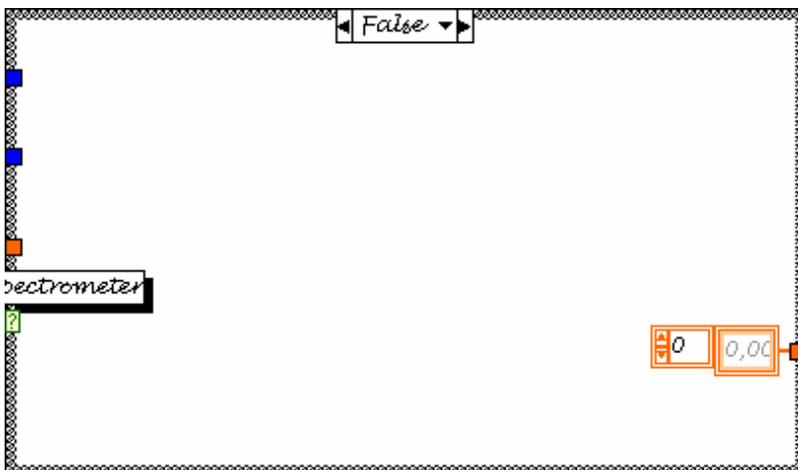
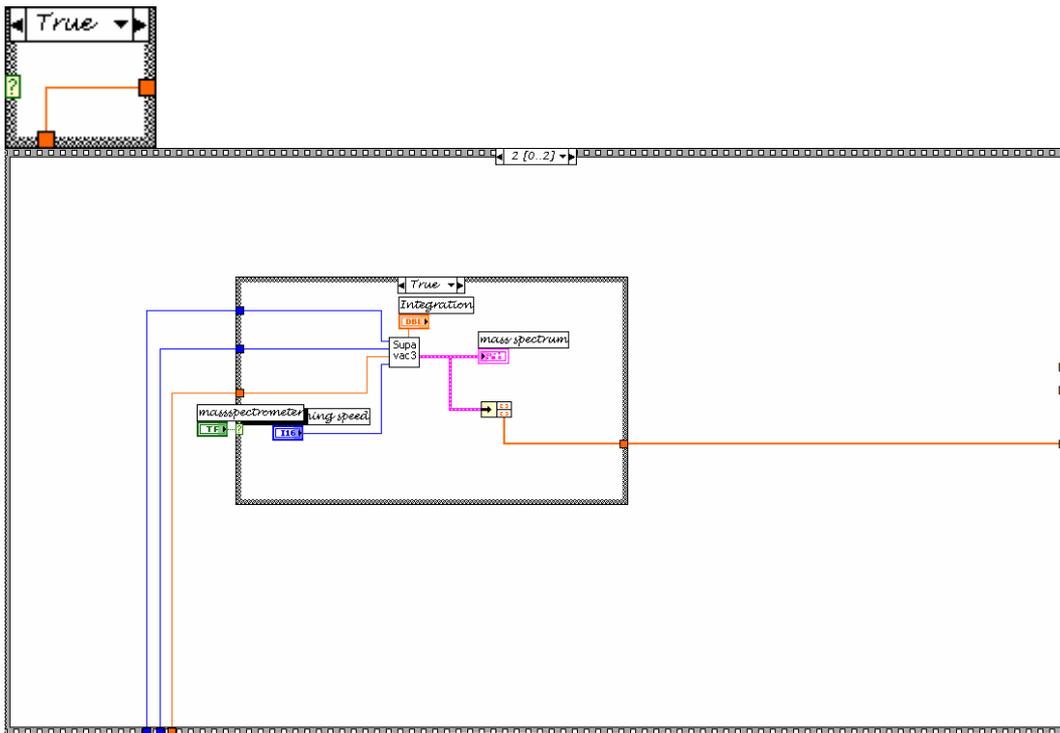
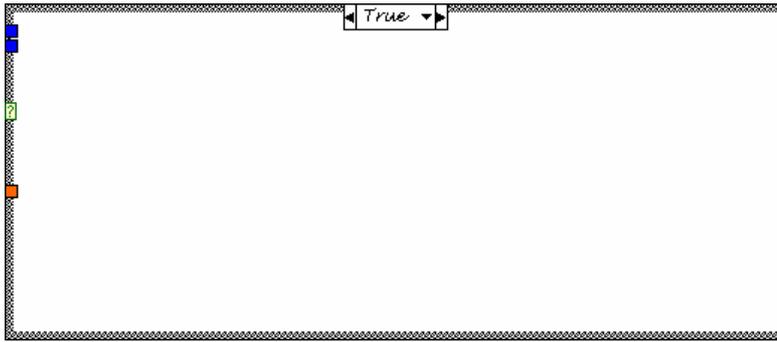


Abb. A.1.3 : Blockdiagramm des LabView Programms Crysupavac







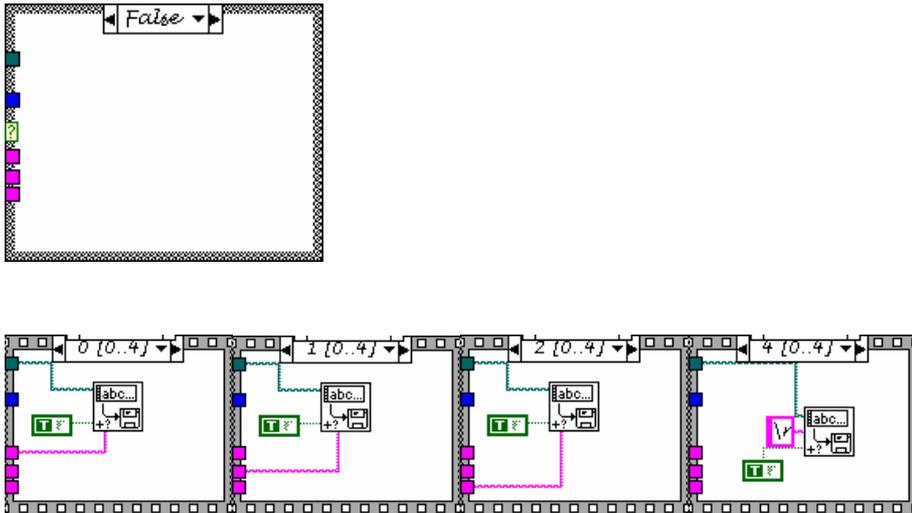


Abb. A.1.4 : Benutzte Unterprogramme des
LabView Programms Crysupavac



TPG252.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\TPG252.vi



timetrans.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\timetrans.vi



CN_76000without_error.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\CN_76000without_error.vi



massspectro3.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\massspectro3.vi

A.2 LabView Programm massspectro3.vi

Das LabView Programm massspectro3.vi dient zur Ansteuerung des Quadrupolmassenspektrometers Supavac mit der PC Messkarte PC20TR. Es ist ein Unterprogramm des LabView Programms Crysupavac.vi (s. A.1).

Abb. A.2.1 : Anschlüsse des LabView Programms massspectro3.vi

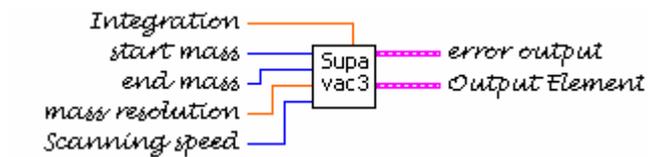


Abb. A.2.2 : Benutzeroberfläche des LabView Programms massspectro3.vi

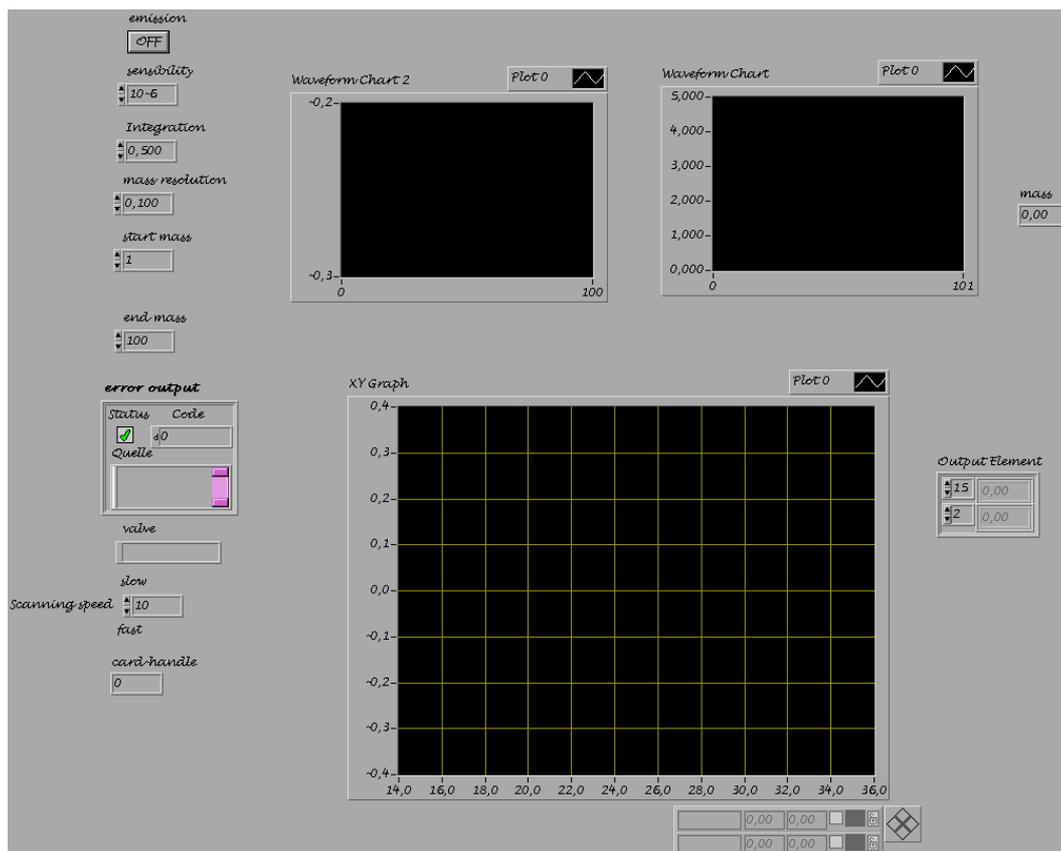


Abb. A.2.3 : Blockdiagramm des LabView Programms
massspectro3.vi

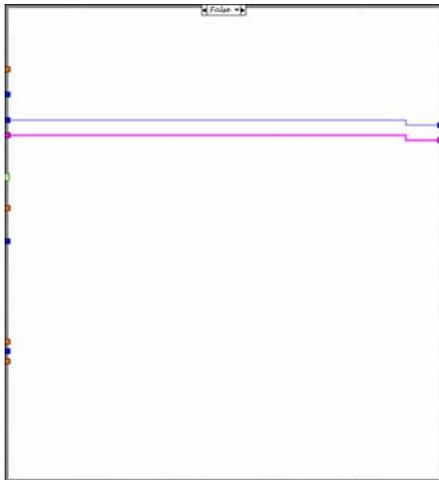
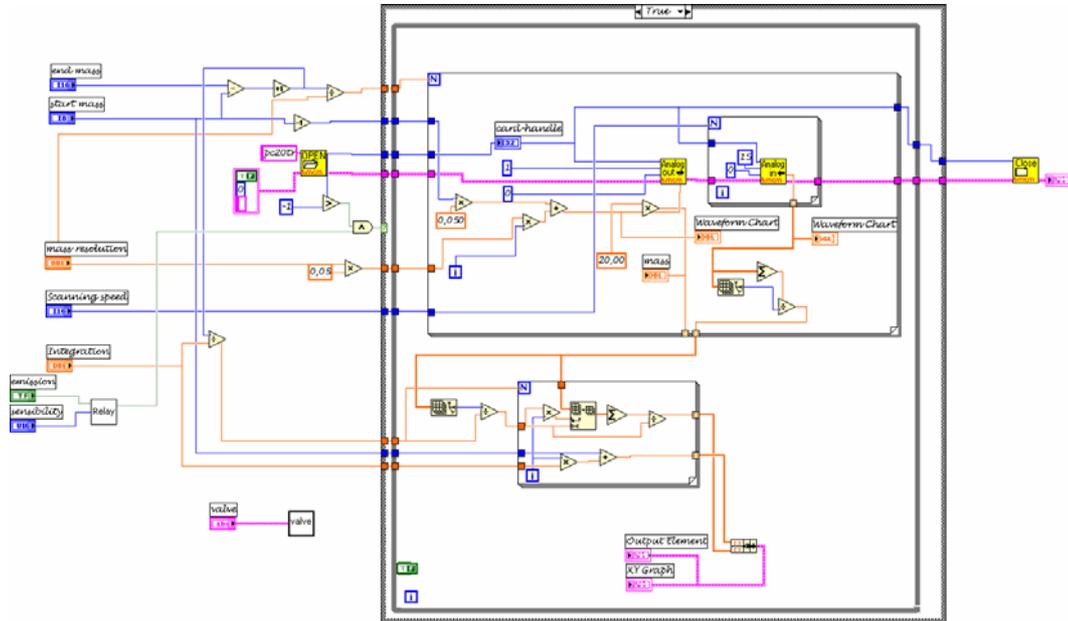


Abb. A.2.4 : Benutzte Unterprogramme des
LabView Programms massspectro3.vi



bmcOpen.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcOpen.vi



bmcClose.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcClose.vi



bmcAnalogIn.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcAnalogIn.vi



bmcAnalogOut.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcAnalogOut.vi



Relay.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\Relay.vi



valve.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\valve.vi

A.3 LabView Programm TPG252.vi

Das LabView Programm TPG252.vi dient zur Kommunikation des PC mit dem Vakuummeterkontrollinstrument TPG 252 über die serielle Schnittstelle. Es ist ein Unterprogramm des LabView Programms Crysupavac.vi (s.A.1).

Abb. A.3.1 : Anschlüsse des LabView Programms TPG252.vi



Abb. A.3.2 : Blockdiagramm des LabView Programms TPG252.vi

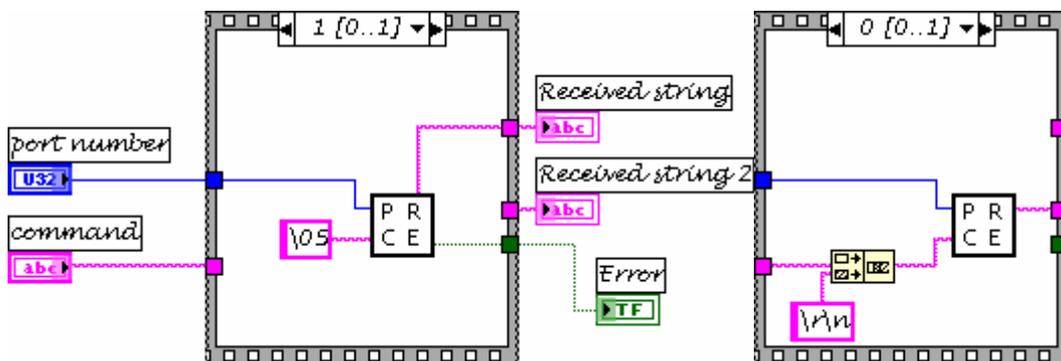


Abb. A.3.3 : Benutzte Unterprogramme des LabView Programms TPG252.vi



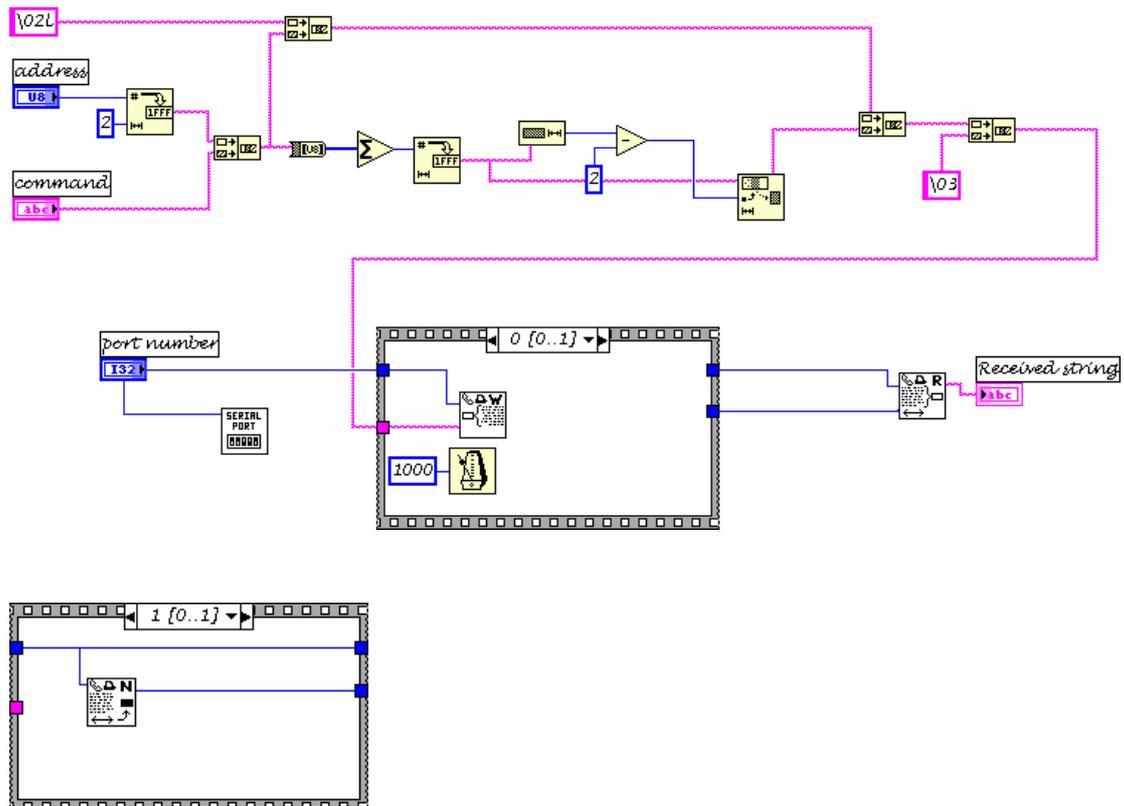
A.4 LabView Programm CN_76000without_error.vi

Das LabView Programm CN_76000without_error.vi dient zur Kommunikation des PC mit den Omega CN 76000 Temperaturreglern über die serielle Schnittstelle. Es ist ein Unterprogramm des LabView Programms Crysupavac.vi (s.A.1).

Abb. A.4.1 : Anschlüsse des LabView Programms
CN_76000without_error.vi



Abb. A.4.2 : Blockdiagramm des LabView Programms
CN_76000without_error.vi



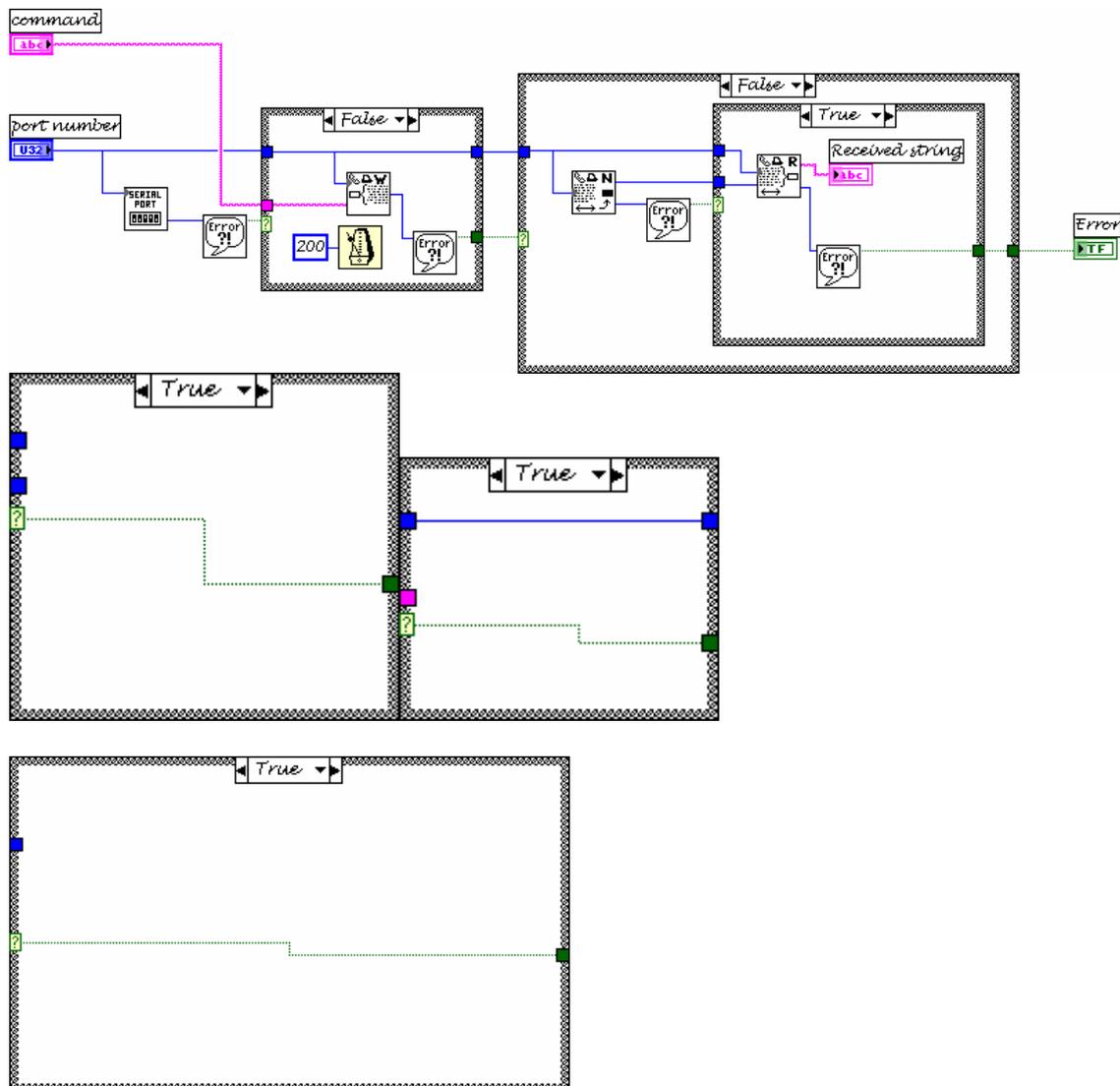
A.5 LabView Programm WriteRead.vi

Das LabView Programm WriteRead.vi dient zur Kommunikation mit der seriellen RS 232 Schnittstelle. Es ist ein Unterprogramm des LabView Programms TPG252.vi (s. A.3).

Abb. 5.1 : Anschlüsse des LabView Programms WriteRead.vi



Abb. 5.2 : Blockdiagramm des LabView Programms WriteRead.vi



A.6 LabView Programm timetrans.vi

Das LabView Programm timetrans.vi dient zur Trennung eines Uhrzeit-Strings in Stunden, Minuten und Sekunden.

Es ist ein Unterprogramm des LabView Programms Crysupavac.vi (s. A.1).

Abb. 6.1 : Anschlüsse des LabView Programms timetrans.vi

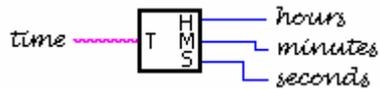
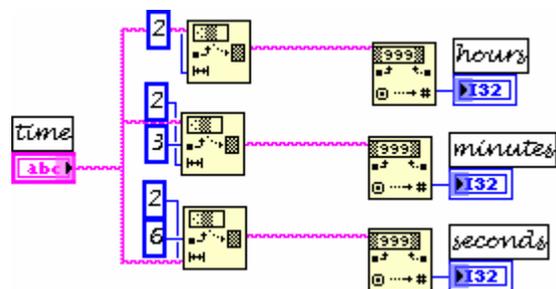


Abb. 6.2 : Blockdiagramm des LabView Programms timetrans.vi



A.7 LabView Programm valve.vi

Das LabView Programm valve.vi dient zur Steuerung eines elektromagnetischen Eckventils mit der PC Messkarte PC20TR. Zum Öffnen des Ventils über den Analogausgang der Messkarte eine Spannung von 5V erzeugt, die das Halbleiterrelais von Crydom schaltet. Dieses schaltet mit 220 V das Eckventil. Eine kurze Beschreibung des Programms findet sich in Abschnitt 4.8.2.

Abb. 7.1 : Anschlüsse des LabView Programms valve.vi

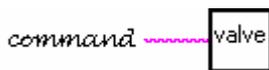


Abb. 7.2 : Benutzeroberfläche des LabView Programms valve.vi



Abb. 7.3 : Blockdiagramm des LabView Programms valve.vi

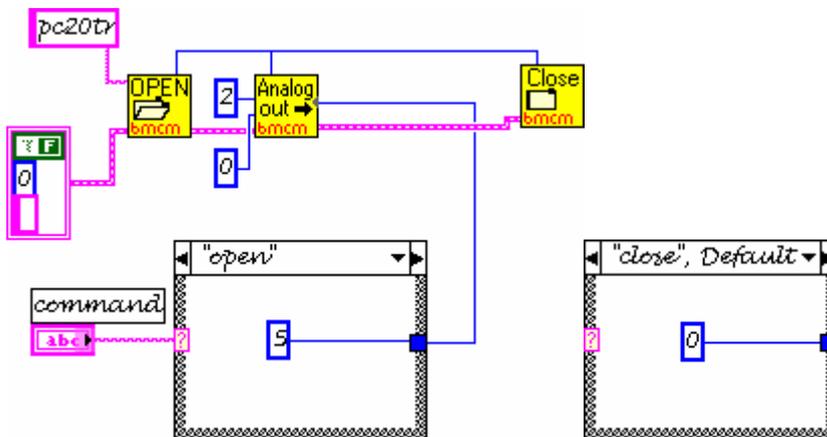


Abb. 7.4 : Benutzte Unterprogramme des LabView Programms valve.vi



bmcOpen.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcOpen.vi



bmcAnalogOut.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcAnalogOut.vi



bmcClose.vi

C:\Diplomarbeit\CRYMAC\Crysupavac\bmcClose.vi