技術報告

ソーブションポンプの動作特性

高田 真佐吉*・麻 蒔 立 男*

(昭和37年8月10日受理)

Performance Characteristics of Sorption Pump

Masakichi TAKADA, Tatu ASAMAKI

(Nippon Electric Co. Ltd. Kawasaki-shi Japan)

In order to clarify the best performance of sorption pump using molecular sieves, we compared the sorption rate and the sorption capacity of molecular sieves type 4A, 5A and 13X, silica gel and activated carbon respectively under the condition that the sorption pump is operated usually. Also, the pump being combined with VacIon pump the pump, down characteristics were examined.

The results obtained in these experiments are as follows;

- 1) Molecular sieves type 5A is most suitable as sorption material for practical use among other kind of molecular sieves, activated carbon and silica gel.
- 2) Gas adsorption amount of type 5A is greatest among molecular sieves type 5A, 13X and 4A as to the gas sorption capacity, but the stability of pump down cycling is considerably inferior to type 13X.
- 3) The vapors of organic solvents are considered to be condensed preferentially on the sorption material independent of its pore diameter, because of their high boiling point comparing with the liquid nitrogen temperature.
- 4) Combination of sorption pump with VacIon pump attained the vacuum of 2×10^{-10} mmHg from atmospheric pressure without any troubles.

1. は し が き

活性炭やシリカゲルなどの多孔性物質が、低温で大量のガスを吸着することは、古くからよく知られている現象であるが¹⁾、最近 Jepsen^{2,3)} らは、この現象を利用して「ソーブションポンプ」と呼ばれる真空ポンプを開発し、各方面の注目を集めている^{4,5,6)}。ソーブションポンプは、活性炭または人工ゼオライト(商品名モレキュラーシブ(分子篩)と呼ばれる^{7,8)})を金属容器の中に充填したもので、全体を液体窒素で冷却すると、それ自身の体積の50~100倍の真空容器を、大気圧から 10^{-8} mmHgの圧力まで排気する能力がある。このとき、空気はモレキュラーシブに物理吸着されるのであるから、常温にもどすと脱着する。そこでこの大量の脱着ガ

スを系外に放出させてやれば、再びポンプとして使うことができる。ソーブションポンプが注目されている最大の理由は、これによって油蒸気のない清浄な真空系がえられることにある。

従来の真空装置では、補助ポンプとして、通常油廻転ポンプが使用されてきたが、この場合には油蒸気の逆流が起る。さらに、主動ポンプとして油拡散ポンプを用いるときには、高真空側の残留ガスに、複雑な油蒸気成分が含まれることは不可避で、そのため各種のトラップが考案されてきた。しかし、このソーブションポンプを補助ポンプとし、イオンポンプを主動ポンプとした場合には、作動液として油を全然用いないため、トラップを用いることなく容易に油分のない清浄な真空を作りえるのである。

一方、ソーブションポンプの持つ無騒音かつ吸着能力

* 日本電気株式会社玉川工場(川崎市下沼部1753)

Fig. 1 Pump down curves for molecular sieves type 5A, silicagel and activated carbon cooled by liquid nitrogen respectively.

Fig. 2 Adsorption isotherms of nitrogen and oxygen on molecular sieves (Linde Form 9691 -D).

の大きい点に着目して、従来の油拡散ポンプの補助ポンプとしての利用も試みられ⁵⁶⁾、停電対策を考慮した油拡散ポンプの closed system が今後各方面に広く応用される趨勢にある。

2. 吸着剤の排気特性

ソーブションポンプにおいて考慮すべき重要な事柄は、熱交換方式と吸着剤の選択である。高い真空を早くえるためには、ガス吸着能力の大きい物質をいかに早く冷却するかが問題になるからである。熱交換方式には色々あるが、われわれは、先づ実用的な立場から吸着剤の室内空気に対する吸着特性について検討したので以下その結果について報告する。

吸着剤としては

- 1) 低温吸着平衡における平衡吸着量が、 10^{-2} mmHg以下の圧力でも極めて多いこと。
- 2) 低温一室空間では吸脱着が可逆的であり、常温にも

どした場合吸着ガスの放出速度が大きく、ガス吸着能力が速やかに回復すること。

3) 加熱再生が必要である場合は、熱処理に対して安定であること。

4) 熱容量が小さく且つ熱伝導率が大きいこと。

が条件となる。これらの条件を満足するものとして、いわゆる多孔性物質が最も適当であると考えられ、よく知られているものに、モレキュラーシーブ、活性炭、シリカゲル等がある。

2.1 ソーブションポンプの吸着剤の選択

我々は、上記三種吸着剤の比較試験を行った。モレキュラーシーブには数種類のものがあるが、その内から低温低圧において最も吸着量の大きい 5A (Fig. 3 参照) を選んだ。Fig. 1 は、ある一定容積の真空容器の中に、一定容積のモレキュラーシーブ 5A、活性炭、シリカゲルを入れ、一気圧のまま封じ切って、夫々液体窒素で冷却したときの排気特性である。ここで活性化モレキュラーシーブというのは、容器と共に 350°C 1時間油廻転ポンプで加熱排気を行ったもので、排気後封止して冷却したときの排気特性である。横軸の時間は、冷却開始後の時間である。これから明かなように、モレキュラーシーブ 5A が、小容量で大きな容器を排気できるという条件 1 を満すのに最もよいことがわかる。なお試料は、実用という意味から、大気圧中で 350°C 1時間加熱して活性化を行い、大気圧中に一週間放置しておいたものを使用した。

2.2 モレキュラーシーブ 4A, 5A, 13X の比較

Fig. 2 に、モレキュラーシーブ 4A, 5A, 13X の窒素と酸素に対する吸着等温特性を示す⁶⁾。この特性曲線から、モレキュラーシーブ 4A を 100gr 使用すれば -196°C において 12.8gr の窒素を吸着して、 2×10^{-2} mmHg の圧力がえられることがわかる。窒素 12.8gr は、標準状態において約 10l である。すなわち、モレキュラーシーブ 5A 100gr は、約 90cc (見かけの嵩は約 143cc) であるので、液体窒素程度の温度まで冷却することにより、自身の体積の約 110 倍 (嵩から考えると 70 倍) の体積の大気圧の窒素を吸着して、 2×10^{-2} mmHg を得ることができるわけである。しかし、活性化しない実際のソーブションポンプにおいては、常温ですでにガスを吸着しているので、そのガス吸着能力は活性化を行ったものの 30~50% と考えるのが、適当ようである。

Fig. 2 から考えて、低温低圧における吸着容積は、5A, 13X, 4A の順に下るように思われるが、実際には、吸着剤の単位体積当りの吸着容積を比較した方がよい。そこで、各モレキュラーシーブの嵩比重を用いて単位体積当りの吸着容積に換算してみると、Table 1 の結果が

Table 1 Sorption characteristics of molecular sieves.

Molecular sieves type	Bulk density (g/cm ³) d	Temperature (°C)	Weight percentage of adsorbed gas by molecular sieves (%)		Weight of adsorbed gas by molecular sieves 1cm ³ . (g/cm ³)		Volume (cm ³) of adsorbed gas by molecular sieves 1cm ³ .	
			X ₁ at 1mmHg	X _{0.1} at 0.1mmHg	X ₁ · d at 1mmHg	X _{0.1} · d at 0.1mmHg	at 1mmHg	at 0.1mmHg
4 A	0.69	-183	18.2(O ₂)	8(O ₂)	0.123	0.055	87.5	38.4
5 A	0.69	-196	17.2(N ₂)	16.1(N ₂)	0.119	0.111	95	89
13X	0.595	-196	16.0(N ₂)	14.1(N ₂)	0.095	0.084	77	67

Fig. 3 Pump down curves by molecular sieves type 5A and 13X.

る通り 5A の方が 13X より優れている。この実験は、ある一定容積をもつ封じ切りガラス容器に、同一容積 V_0 または $3.75V_0$ のモレキュラーシープ 5A と 13X を入れ、夫々乾燥空気に対する排気特性を測定したものである。またモレキュラーシープ 4A を $3.75V_0$ の用いた実験においては、ガイスラー管の放電がやっと始まる程度の圧力までしか排気できない。以上より、Fig. 2 および Table 1 で予想される吸着容積の順位が、実用試験の結果に一致することがわかった。

2.3 5A, 13X の繰り返し排気能力について

つぎに重要なことは、条件 2 に示された可逆性の問題である。Fig. 4 および Fig. 5 には、それぞれ 5A および 13X について、2. 1. と同様な方法を繰り返しして排気能力を測定したものの経過の一部を示してある。

実験はつぎのようにして行った。

1) 大気中で活性化を行い、温度のあがった状態で封止して排気特性を測定する。

2) 約 75 分の排気特性の測定後、冷却をやめ、30 分間放置して封止部を破り、内部を完全に大気圧にする。その後 75 分の排気特性の測定にもどり、以下同様にして繰り返し排気を行い、得られる最低圧力が 1mmHg

得られる。これより吸着能力は、5A, 13X, 4A の順に下ることがわかる。ただ表面積を BET 法により計算してみると、Table 2 に示されるように、単位体積当りの表面積は 5A, 4A, 13X の順になる。モレキュラーシープ 5A, 13X を実用試験した結果は、Fig. 3 に示され

Fig. 4 Pump down curves by molecular sieves type 5A pellets.

位になると、1) に示された活性化を行い、2) の実験に移る。

5A についての結果は、1, 24 および 31 回目に活性化が必要であり、2~12, 25~27 および 32~42 回の間は殆んど劣化が認められず、13, 28 および 43 回目頃より徐々に劣化が始まり、23, 31 および 57 回目では、約 1mmHg 位の圧力が得られたのみであった。しかし活性化を行った場合その特性は完全に復元され、1, 24 および 31 回目には、いずれも 2×10^{-3} mmHg の圧力が得られた。

劣化の有様を示すために、上記実験の中の 2~21 回 (計 20 回) 迄の排気特性を Fig. 4 に示す。曲線 1 および 6 はそれぞれ試行 5 回目および 21 回目の排気記録で、最も低い圧力と高い圧力の得られた場合である。試行 2~6 回は差はないが、記録上最も低圧のえられた 5 回目の記録を採用した。曲線 2, 3, 4 および 5 は、それぞれ試行 2~6, 7~11, 12~16 および 17~21 回の各

Fig. 5 Pump down curves by molecular sieves type 13X pellets.

Fig. 6 Cyclic stability of molecular sieves for drying air.

時点における圧力の平均値である。

Fig. 5. は 13X について同様の実験を行ったもので、曲線 1 は Fig. 4 の曲線 1 に、曲線 4 は曲線 6 に、曲線 2 および 3 は曲線 2 ～ 5 にそれぞれ相当する。13X の場合の排気特性は、比較的安定で、32 回の試験ではほとんど劣化が認められなかった。

2.4 モレキュラーシートの加熱再生に対する安定度

モレキュラーシートの製造元 Linde 社では、空気を乾燥させる場合の使用例として Fig. 6¹⁰⁾ に示されている再生回数による吸着能力の変化についてのデータを発表している。これによると、初期の水蒸気に対する吸着能力は、加熱再生 (300～350℃) を繰り返すと次第に

Table 2. Surface area and pore diameter of molecular sieves and other porous materials.

	Pore diameter (Å)	Surface area (m ² /g)	Surface area (m ² /cm ³)
Activated carbon	20～48	500～1,500	250～750
Molecular sieves type 4A	4	505	348
5A	5	585	403
13X	13	520	309
Silicagel	30～200	200～600	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	60～300	200～500	
Activated alumina	90	175	

低下するが、200 回以上になると大体安定し初期値の 70 % の吸着能力を約 2000 回保持することが判る。その上曲線の傾向から、さらに多くの繰り返しに対しても吸着能力を保持することが十分期待される。

2.5 モレキュラーシートの細孔径についての問題

モレキュラーシートは「分子篩」というその名の示すように、細孔の直径より大きい分子は吸着しない。たとえば 5A は 5Å より、13X は 13Å より大きい分子は吸着しない。いろいろな溶剤蒸気のモレキュラーシートへの吸着の可否は、Table 3 に示す通りである¹¹⁾。これによると 5A はベンゼンを吸着することができない。真空系内に残留する各種の有機物蒸気の中にはベンゼンより大きい分子が存在する可能性もある。したがって、これらを吸着排気するために常温において使用されるトラップ類^{12,13)}には、13X を使用すべきであろう。しかし有機溶剤の蒸気圧は、Table 3 に示したように、窒素の沸点においては無視できる程度に低いので、液体窒素で冷却されたモレキュラーシートの粒子の外部表面や容器壁に凝縮することができる。したがって液体窒素で冷却するソーブションポンプにおいては、5A を用いても吸着分子の大きさは重要な意味を持たないものと思われる。

以上の実験ならびに考察から

1) ソーブションポンプの吸着剤としては、モレキュラーシート、活性炭およびシリカゲルのうちで、モレキュラーシートが最適である。

2) モレキュラーシートのうち、5A は、吸着容積は大きい、約 10 回毎に加熱活性化が必要であると考えなければならない。13X は、吸着容積は 5A に比べて若干劣るが、加熱活性化の必要が少い。したがって、それぞれ特色ある使い方をすべきである。

Table 3. Vapour pressures, boiling points and capabilities of sorption by molecular sieves for several organic solvent vapours, oxygen, nitrogen and hydrogen.
○ : yes, × : no.

		Benzene	Methanol	Ethanol	Acetone	Carbon tetra-chloride	Oxygen	Nitrogen	Hydrogen
Vapour pressure (mmHg)	-44°C		1	0.2					
	-196°C	4×10^{-44}		4×10^{-41}	8×10^{-30}	2×10^{-30}			
Boiling point	(°C)	80.1	64.7	78.3	56.1	76.7	-183	-196	-253
Capability of sorption by molecular sieves	4 A	×	○	○	×	×	○	○	○
	5 A	×	○	○	○	×	○	○	○
	13 X	○	○	○	○	○	○	○	○

Fig. 7 Photograph of the sorption pump

Fig. 8 Pump down curves of 90, 40 and 14ℓ vessel by the sorption pump shown in Fig. 7.

Fig. 9 The ultra-high vacuum system consisted of a sorption pump VacIon pump of 40 l/sec and a bell-jar.

Fig. 10 Pump down curves of bell-jar system shown in Fig. 9.

3. 実際のソーブションポンプの使用例

Fig. 7 に、NEC 製ソーブションポンプの写真を示す。
Fig. 8 は、このソーブションポンプで、それぞれ90, 40

および 14l の容積の真空容器を排気した場合の排気曲線である。各種の真空系を組み立て排気を行う場合、その系の容積を求め、それに応じてモレキュラーシープの量を決定すべきであるが、実際には各種のポンプを作るとはコスト高になるので、排気すべき容積と排気時間との兼ね合いから、数箇のソーブションポンプを使用することが望ましい。30~60l 位までの容積の装置では 1 箇で良く、冷却を始めてから 20~30 分で 2×10^{-2} mmHg がえられる。これはイオンポンプの起動真空に相当する。すなわち 20~30 分でイオンポンプを Oilless かつ無振動無雑音で起動させることができる。Fig. 9 は、排気速度 40l/sec のイオンポンプとソーブションポンプを組み合わせた実験用ベルジャー装置の写真である。この真空系の運転は次のようにして行なう。

1) ソーブションポンプのゴム栓を閉じ、魔法瓶でソーブションポンプを冷却する。

2) 冷却を始めてから 3~5 分後には、ガイスラー管の放電が始まる。

3) 容積は約 14l なので、Fig. 8 の 14l の排気曲線に大体近い速度で排気される。

4) 18 分で 2×10^{-2} , 20 分で 1.5×10^{-2} mmHg がえられるので、冷却開始後 20~25 分後にイオンポンプに電圧を印加する。

5) 電圧を印加して約 5~10 分、冷却開始後 25~30 分でソーブションポンプとイオンポンプの間のバルブを閉じる。

6) 間もなく電圧が上昇して、イオンポンプは起動しまたたく間に 10^{-6} ~ 10^{-7} mmHg の圧力に下り、その後数時間経つと 10^{-8} mmHg の超高真空がえられる。

Fig. 10 は、この装置の排気記録の一例である。曲線 A および B は、大気圧の乾燥空気を導入し、1 時間放置した場合の排気記録の例である。えられる真空度の差異は、導入した空気の乾燥程度とか、系内の汚れによるものであろう。この装置では、加熱しない場合の排気記録は、大体曲線 A と B の間にあった。湿度の高い室内空気を導入した場合は、曲線 E に示すように圧力減少速度が低下し、到達圧力も高くなるので注意を要する。一方、装置全体をベークすると、曲線 C, D の如く 10^{-9} ~ 10^{-10} mmHg の超高真空がえられることがわかる、ここで C は、100°C 2 時間、D は 250°C 4 時間の加熱排気を行った場合である。E は湿度の比較的高い室内空気、または、人間の呼気を吹き込んだ場合で、長時間排気しても 10^{-7} mmHg の真空度しかえられない。以上の結果から、ソーブションポンプとイオンポンプを組合せた真空装置を排気する際の注意事項として、

(1) 水分が系内に入らないようにすること、

Fig. 11 The sorption pump with a sorption pump heater.

(2) 予め系内の空気を、乾燥空気または乾燥窒素を流入して置換すること、

(3) 出来れば系全体を 250°C 以上でベークアウトすること、

があげられる。使用法をあやまると、従来のポンプに比して何んらえる所のない結果に終ることがある。

この装置の取扱いは極めて容易である。Fig. 8 の排気曲線の再現性が比較的良好なので、現在ではめくら運転ができるぐらいである。イオンポンプの起動後は、ソーブションポンプは不要となるので魔法瓶を外す。温度上昇と共に、ソーブションポンプのガス放出が始まり、その結果、ポンプ内の圧力が 1 気圧以上に上るので、ゴム栓を吹き飛ばす。ソーブションポンプ系にとくに機械的に弱い部分があると、ガス放出の際破壊される恐れがあるが、普通のガラスを含んだ系ではその心配はない。

なお、ソーブションポンプの一回の動作に要する液体窒素の量は、3~4 kg である。また、Fig. 11 はソーブションポンプの活性化用ヒーターを備えた場合の写真である。

4. おわりに

この報告の作成および実験の遂行に当り、いろいろと御助言をいただいた電々公社電気通信研究所、織田善次郎博士、工業技術院電気試験所川崎弘司博士、杉田利男技官、実際の実験の御指導および御協力を賜った日本電気の関係各位に御礼申し上げる。

〔文 献〕

- 1) S. Dushman : *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, Chap. 8. 466 (1949)
- 2) 特許公報 : 昭36—22372, バリアン社。
- 3) R. L. Jepsen et al : *Rev. Sci. Instr.* 30, 377 (1959)
- 4) P. F. Varade and K. Ettre : *Vacuum Symposium Transactions* 1960, 248 (1961)
- 5) 松本 : 第8回応用物理関係連合会 (昭36年3月)
- 6) 潮見、藤永、花坂 : 真空に関する連合講演会 (昭36年11月)
- 7) 原伸宣 : 化学と工業 10, No2, 21 (1958)
- 8) 加勢範雄 : *J. Chem. Machine.* 1, No1, 13 (1960)
- 9) Linde Form : 9691—D.
- 10) Linde : カタログ “Dry Gas?” p. 13, Fig. 18. Linde : *General Information.* p. 6.
- 11) Linde : *General Information on “Linde” Molecular Sieves.* type 4 A and 5 A および Linde 社より巴工業K. K. への資料。
- 12) M. A. Biondi : *Vacuum Symposium Transactions* 1960, 24 (1961)
- 13) D. J. Goerz : *ibid.* 65 (1961)

「真空」 研究論文、技術報告、寄書投稿規定

投稿希望者は葉書に次の事項を書いて真空協会研究部会宛申込んで下さい。折返し原稿用紙を送ります。

1. 氏名、所属
 2. 研究論文、技術報告、寄書の別
 3. 題 名
 4. 内容の簡単なアブストラクト
 5. 原稿の分量「枚数(400字詰原稿用紙)と図・表の数」
 6. 口頭発表したもの或は関連テーマとして他学会誌に発表したものはその要項(発表機関、巻、号、年月日)
- 研究論文は研究部会で審査し、投稿者に採否、掲載予定等を通知します。

合本用ファイルをご利用下さい

ピン1本で簡単に、そして美しく、1ヵ年分を合本出来る独特のものです。
書棚を飾るにも、本誌の整理にも、是非必要なファイル。

頒価 1部 150円 送料 60円

お申込み先

東京都中央区日本橋兜町3の5三共ビル内(旧米山ビル)

真 空 協 会 合 本 係

電 話 4 3 2 7 番