高真空蒸発の蒸発空間における物質移動についての一考察

萩 原 豊*

(昭和54年4月5受理)

A Consideration on Mass Transfer in Evaporating Space
of High Vacuum Evaporation
Yutaka HAGIHARA

(National Defence Academy, Yokosuka, Kanagawa)

(Received April 5, 1979)

Experiments on vacuum evaporation were made in falling-film column in a range of residual air pressure from 1×10^{-4} to 3.5×10^{-1} Torr by use of di-butyl-sebacate (D.B.S.). In this work, slip-diffusion model which consists of two zones was applied to analysis of mass transfer in the evaporating space. The following results were obtained: The mechanisms of mass transfer in the evaporating space were divided by the value of P_r/P_{vs} . At the value of P_r/P_{vs} above 1.4, mass transfer in the evaporating space is controlled by molecular diffusion, and then the effect of molecular-burst-evaporation on mass transfer velocity is neglected. At the value of P_r/P_{vs} below 0.3, mass transfer in evaporating space is controlled by molecular-burst-evaporation, and then the effect of molecular diffusion on mass transfer velocity is neglected. At a range of P_r/P_{vs} from 0.3 to 1.4, mass transfer in evaporating space is controlled by two mechanisms (molecular diffusion and molecular-burst-evaporation).

The relationship of D.B.S. between the value of P_r/P_{vs} and the mechanisms of mass transfer in the evaporating space described above agrees with those of di-butyl-phthalate and di-2-ethyl hexyl-phthalate. Consequently, it is considered that 0.3 and 1.4 of P_r/P_{vs} are the universal values.

1. 緒 言

本報においては高真空下 ($1 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-1}$ Torr) で行なった濡壁式蒸発器による D.B.S. (di-butyl-sebacate) の蒸発実験結果に辻り拡散モデル^{1,2)} を適用して 移動速度係数 (k_e , k_m および k_d) を求めた。これらの移動係数について蒸気分圧と残留空気分圧とを関係因子としてとりまとめたところ分子散拡支配域, 複合遷移域, 分子とう移動支配域の三者にわけられ, 分子とう蒸発機構の影響が発生する点および同機構が完成する点が上記の因子で定められることがわかった。このことは, 前報³⁾ の D.B.P. (di-butyl-phthalate) および上羽ら¹⁾ の E.H.P. (di-2-ethyl hexyl-phthalate) の高真空蒸発実験結果から求めた D.B.P. および E.H.P. の蒸発速度が蒸発空間における移動機構によって支配されるそれぞれの領域がいずれも D.B.S. のそれらとも一致することがわかった。以上の結果と考察について報告する。

2. 実験装置および操作

実験装置としては上羽ら⁴⁾ と同じ型の濡壁式蒸発器 (Fig. 1) を, 試料には3回蒸留精製した市販のD.B.S. を, この蒸気圧の値には文献値⁵⁾ を用いた。テレックス製の蒸発塔の蒸発面は直径3 cm, 高さ15 cmで, 蒸発面とこれに対面する凝縮面との距離は3 cmである。蒸発面の頂上には, 液を均一に分配流下させるための液分配器を設けている。試料の予熱は電熱により, 蒸発面の加熱にはSK Oil 260の減圧下の蒸気を用いた。凝縮面の冷却には5℃以下の水を送る。被蒸発液と加熱蒸気の温度測定には, 液分配器の内部, Fig. 1のAおよびB点における被蒸発液膜の上下および熱媒蒸気の塔出入口に, それぞれ熱電対を挿入した。本実験においては, 上記のいずれの点の温度も2℃以内のほぼ等しい温度を示した。本実験の t_s には Fig. 1のAおよびB点における液膜の上下の温度の平均値を用いた。塔の排気は水銀拡散ポンプおよび油回転ポンプを直列に連結して用いた。圧力測定

* 防衛大学校 化学教室 (横須賀市走水1-10-20)

Fig. 1 Evaporator.

には、その圧力範囲に応じてMcLeod ゲージあるいは油マノメーターを使用し、Fig. 1 に示すC点およびD点の圧力を測定した。測定した値より、それぞれの点における蒸発面温度 (t_s) に対応する平衡蒸気圧 (P_{vs}) を差引いた値を残留空気分圧 (P_r) としたが、各実験における両点の P_r の値はほぼ等しかったので、両者の平均値を操作条件として用いた。なお、平衡蒸気圧は後述するように Perry の実験式⁵⁾を用いて算定した。

3. 実験結果

本実験の P_r 範囲は $1 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-1}$ Torr である。D.B.S. の実測蒸発速度 (D_{ob}) の測定結果はFig. 2 に示される。なお、同図における D_{th} は $D_{th} = P_{vs} (M \cdot g_c / 2\pi RT_s)^{1/2}$ の式⁶⁾から求められた理論最大蒸発速度を示す。

4. 考 察

4.1 迂り拡散モデルに基づく移動速度係数

迂り拡散モデルによれば、蒸発速度式は Eqs. (1) と (2) であたえられる^{1,2)}。なお、Eq. (1) は分子投射蒸発機

Fig. 2 Evaporation rate of D.B.S.

構における、Eq. (2) は分子拡散機構における移動速度式である。

$$D_{ob} = k_m (P_{vs} - eP_v') \quad (1)$$

$$D_{ob} = k_d' (P_v' - P_{vc}) \quad (2)$$

ただし

$$e = \sqrt{\frac{T_s}{T_r}} \quad (3)$$

$$k_m = \phi \sqrt{\frac{g_c \cdot M}{2\pi RT_s}} \quad (4)$$

$$k_d' = \frac{MD_f P}{RT (l_s - l_s') (P_r)_{l.m.}} \quad (5)$$

なお、 l_s' の値は文献値¹⁾を用いた。

Eqs. (1) と (2) を組合せて、Eq. (6) を得る。

$$D_{ob} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_d}} (P_{vs} - eP_{vc}) = k_e (P_{vs} - eP_{vc}) \quad (6)$$

ただし

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_d} \quad (7)$$

Fig. 3 Relationship between k_e , k_m , k_d and P_r

$$\frac{e}{k_d'} = \frac{1}{k_d} \quad (8)$$

なお、本研究においては、 k_e を気相側総括移動速度係数、 k_m を分子とう移動機構における、 k_d を分子拡散移動機構における移動速度係数と呼ぶこととする。

Eq. (6) を本実験結果に適用するにあたり、次のような考察をおこなった。蒸発空間における温度の分布は P_v の分布と相似であるとすれば、本実験においては $e = \sqrt{T_s/T_v}$ は $1.3 \geq e \geq 1$ の範囲にあると考えられる。Perry⁵⁾が提出したD.B.S.の蒸気圧の実験式が5℃まで適用できるものとして求めた P_{vc} は 4.5×10^{-7} Torrであり、また、本実験における最も低い $t_s = 73^\circ\text{C}$ における P_{vs} は 9.1×10^{-3} Torrであった。上述の P_{vc} , P_{vs} ならびに e の値から、本実験においては $P_{vs} \gg eP_{vc}$ と見なせ、Eq. (6)はEq. (9)と書き換えられる。

$$D_{ob} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_d}} P_{vs} = k_e P_{vs} \quad (9)$$

次にEq. (4)の ϕ 値について考察する。Birksら⁷⁾, Hickmanら⁸⁾ならびにVerhockら⁹⁾によれば、本実験と同じ可塑剤系について分子投射蒸発域においては ϕ はほぼ1であったと報告している。本実験においても分子投射蒸発域におけるD.B.S.の ϕ , すなわち、Eq. (4)の ϕ は1と仮定した。

Fig. 2に基づき、D.B.S.の k_e , k_m と k_d をEqs. (4), (7)および(9)によって算出することができる。その一例をFig. 3に示す。同図において、分子とう移動係数(破線)はEq. (4)にてらして明らかなように、 P_r にかかわらず

各操作温度ごとに定まる一定値を示す。他方、分子拡散移動係数(一点鎖線)は P_r の減少に伴って初めは P_r に逆比例して、そしてある P_r の値以下では急激に増大する。これは、 P_r が大きく分子とう移動機構が無視できる範囲においてはEq. (5)中の l_s' は l_s に対して無視でき $k_d (= k_d'/e)$ は P_r に逆比例するが、 P_r がある値以下となり分子とう移動機構が無視できなくなると $l_s - l_s'$ の項も P_r の減少と共に減少して k_d の値が急増することを示している。 k_d の急増を示す点に対する P_r の値は操作温度の低下と共に減少している。両者を総括した k_e の値(実線)は当然両者を円滑に結んだ関係を示している。

上述の関係を一層明確にするため、これらの値を k_e/k_m および P_r/P_{vs} で整理したものがFig. 4である。 $P_r/P_{vs} > 1.4$ の領域においては移動係数は P_r に逆比例しており、全移動空間が分子拡散移動機構に支配されていることは明らかである。 $P_r/P_{vs} < 0.3$ の領域においてはすべての実測はほぼ k_m に一致し、全移動空間が分子とう移動機構で占められ残留空気の影響が無視できることを示している。 $0.3 < P_r/P_{vs} < 1.4$ の領域は両者の機構が複合する領域で、Hickmanが吹き寄せ効果¹⁰⁾と呼んでいる現象に対応するものと考えられる。

この結果によれば、真空下の移動機構は P_r/P_{vs} で区別せられ、 $P_r/P_{vs} > 1.4$ は分子拡散移動機構支配域で分子とう移動は考慮する必要はなく、 $P_r/P_{vs} < 0.3$ は分子とう移動機構支配域で分子拡散移動は無視してよいと言える。換言すれば、 $P_r/P_{vs} = 1.4$ となる点を分子とう移動開始点、 $P_r/P_{vs} = 0.3$ となる点を分子とう移動完成点と

Fig. 4 Relationship between (k_e/k_m) and (P_r/P_{vs}) .

言うことができる。

4.2 蒸発空間における移動が分子とう移動機構、分子拡散移動機構 およびこの 両移動機構の複合によって支配される各領域

Fig. 4 において、D.B.S. の移動係数が急増しはじめる点および $k_e/k_m \doteq 1$ に到達した点における P_r と P_{vs} の関係を示したのが Fig. 5 である。同図の中には、前報³⁾の D.B.P. および上羽¹⁾の E.H.P. の高真空蒸発実験結果について、上述と同様に整理した値が併せて記載されている。Fig. 5 から明らかなように、それぞれの値は物質の種類にかかわらず $P_r/P_{vs} = 0.3$ および $P_r/P_{vs} = 1.4$ の直線とほぼ十分な一致を見せ、前述の分子とう移動開始点および同完成点が普遍的な値であることを示している。したがって、本図においては直線 A B より上部の領域 (I) では分子とう移動機構に、直線 C D の下方の領域 (III) では分子拡散移動機構に支配され、また、両者の中間域 (II) では両機構が複合することが明瞭である。なお、左下すみの (I) の領域は本実験装置の蒸気移動空間で Knudsen 数が約 1 を越える領域である。したがって、この領域においては P_r と P_{vs} の比率には無関係に自由分子流機構となり、分子とう移動機構と同等の値をとる。この領域の限界は装置形状によって定まるもので、Fig. 2 において $P_r \leq 2 \times 10^{-3}$ Torr の結果が最大蒸発速度を示しているのはこのためである。

Fig. 5 Relationship between P_r and P_{vs} at threshold point and complete point of molecular-burst-vaporation.

5. 総 括

本研究の実験と考察の結果は次のように総括される。真空下の蒸発空間での移動機構は P_r/P_{vs} で区別せられ $P_r/P_{vs} > 1.4$ は分子拡散移動機構支配域で分子とう移動は考慮する必要はなく、 $P_r/P_{vs} < 0.3$ は分子とう移動機構支配域で分子拡散移動は無視してよいと言える。両者の中間域である $0.3 < P_r/P_{vs} < 1.4$ は複合遷移域である。換言すれば、 $P_r/P_{vs} = 1.4$ となる点を分子とう移動開始点、 $P_r/P_{vs} = 0.3$ となる点を分子とう移動完成点とすることができる。この場合、物質の種類にかかわらず、分子とう移動開始点においては $P_r/P_{vs} = 0.3$ 、同移動完成点においては $P_r/P_{vs} = 1.4$ とほぼ十分な一致が得られ、それぞれの値が普遍的な値であることがわかった。

〔記 号〕

- D_f = diffusion coefficient (cm²/s)
- D_{ob} = observed evaporation rate (g/cm² · s)
- D_{th} = theoretical evaporation rate (g/cm² · s)
- $e = (T_s/T')^{1/2}$ (—)
- g_c = conversion factor of gravity (g/cm · s² · Torr)
- k_d = mass transfer coefficient in molecular diffusion zone (g/cm² · s · Torr)
- k_e = total mass transfer coefficient (g/cm² · s · Torr)

k_m = mass transfer coefficient in molecular projective evaporation zone ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Torr}$)
 k_n = Knudsen number (—)
 l_s = distance from evaporation surface to condensing surface (cm)
 l'_s = distance of molecular projective evaporation zone (cm)
 M = molecular weight (g/mole)
 P = total pressure (Torr)
 P_r = residual air pressure (Torr)
 P_{rc} = residual air pressure at condensing liquid surface (Torr)
 P'_r = residual air pressure at the boundary of molecular projective evaporation zone and molecular diffusion zone (Torr)
 P_{vc} = vapor pressure at condensing liquid surface (Torr)
 P_{vs} = vapor pressure at evaporating liquid surface (Torr)
 P'_v = vapor pressure at the boundary of molecular projective evaporation zone and molecular diffusion zone (Torr)
 R = ideal gas constant ($\text{cm}^3 \cdot \text{Torr}/\text{mole } ^\circ\text{K}$)

T = average temperature at both ends of molecular diffusion zone ($^\circ\text{K}$)
 T_c = temperature of condensing liquid ($^\circ\text{K}$)
 T_s, t_s = temperature of evaporating liquid ($^\circ\text{K}$), ($^\circ\text{C}$)
 ϕ = evaporation coefficient (—)
 ψ = ratio of molecular arriving at condensing surface to molecules escaping from evaporating surface (—)

〔文 献〕

- 1) 上羽, 梶浦, 吉川: 化学工学 **24** (1960) 274.
- 2) 河村: 真空 **6** (1963) 486.
- 3) 上羽, 萩原: 化学工学 **32** (1968) 917.
- 4) 上羽, 重政, 戸崎: 化学工学 **24** (1960) 281.
- 5) E. S. Perry and W. H. Weber: J. Am. Chem. Soc., **71** (1949) 3276.
- 6) I. Langmuir: Phys. Rev., **2** (1913) 329.
- 7) J. Birks and R. S. Bradiey: Pro. Roy. Soc. (London) **A198** (1949) 226.
- 8) K. C. D. Hickman and D. J. Trevory: Ind. Eng. Chem., **44** (1952).
- 9) F. H. Verhock and A. I. Marshall: J. Am. Chem. Soc., **61** (1939) 2737.
- 10) K. C. D. Hickman: Chem. Rev., **34** (1944) 51.