

遠心薄膜蒸発器による ポリプロピレン溶剤回収装置

Polypropylene Solvent Recovery Plant with Thin Film Evaporator

真崎保徳* Yasunori Masaki

ポリプロピレン製造プラントから排出されるポリマーを含む溶剤からポリマーを分離し溶剤を回収する方法としては、従来の回分式水蒸気蒸留法では分離されるポリマーの処理に人手がかかり、非能率的であるため、現在では合理化された連続プロセスとして、遠心薄膜蒸発器による方法や溶剤置換法がある。日立製作所は前者の方法において、フラッシュ蒸発法を組み合わせ、処理能力の増大に成功し、溶剤の回収コスト、及び性能面においても他の方法より優れ、既に十数ユニットを納入し、現在順調に稼動している。また最近、100万cPにも及ぶ高粘度のコポリマーの処理ユニットも、「日立VL形薄膜蒸発器」の開発により完成した。この論文は、これら遠心薄膜蒸発器を中心としたプロセスを、他と比較しながら紹介する。

1 緒 言

ポリプロピレンはアイソタクチックポリマー(以下、IPPと略す)、アタクチックポリマー(以下、APPと略す)などの立体異性体⁽¹⁾の混合物として生成する。市販されているポリプロピレンは通常IPPで、規則的構造をもつ結晶性ポリマーである。APP、すなわち非結晶性ポリマーはポリプロピレンの性質を著しく阻害するので、これを分離して結晶化度の高いポリプロピレンにする。従って、APPの副生は好ましくなく、できる限り少なくしようとするが、その副生を皆無にすることは、現在まだ工業化に成功していない。APPは*n*-ヘプタンや*n*-ヘキサンに可溶で、ナック教授は立体異性体の組成として、*n*-ヘプタンで抽出を行ない、可溶部(主にAPP)は9~14%程度⁽²⁾としているが、最近では5~10%⁽³⁾と言われている。ポリプロピレンの生産量推移⁽⁴⁾は図1に示すが、これはいわゆるIPPの量であって、この5~10%はAPPも副

生していることになる。APPは用途開拓が進められているが、まだその商品価値は少なく処理に窮しているのが実状である。IPPは溶剤に溶けないので、溶剤中にスラリー状で反応系から取り出され、遠心分離してIPPを分離し、APPは溶剤側に1~5%含まれた状態で排出される。これを原液としてAPPを分離し、溶剤を回収する装置について以下詳細に述べる。

2 原液の性状とポリマーの溶融粘度

原液中にはポリマー分として1~5%含まれており、ポリマー分は主としてAPPであるが、IPPも少量含まれている。この原液を加熱し溶剤を蒸発させると、ポリマーが凝集するように析出し、図2に示すように取り扱いにくい状態となり、更に蒸発を続けると析出はますます激しくなって、流

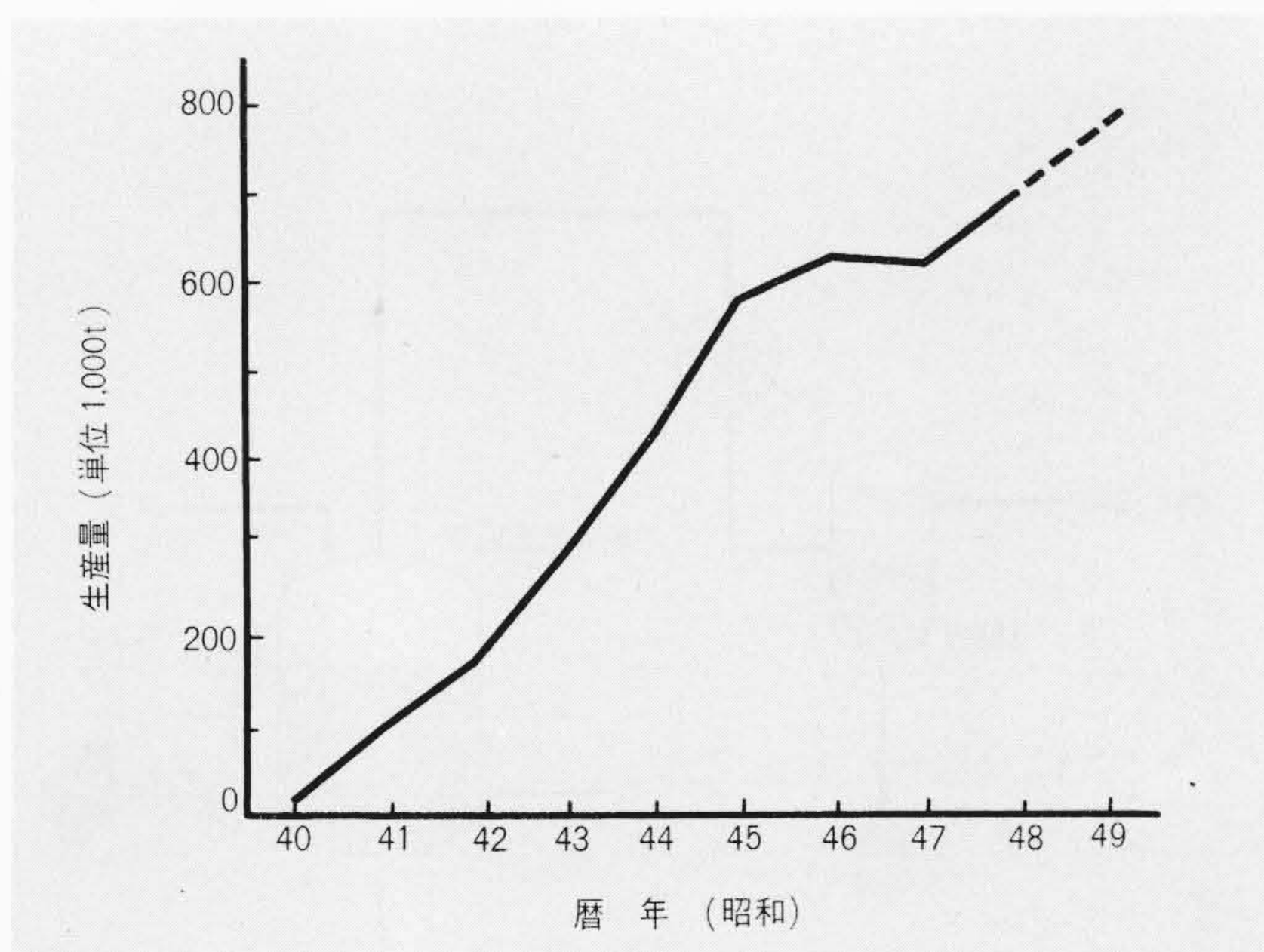


図1 ポリプロピレンの生産量推移 生産は順調な推移を示しており、昭和48年度の実績は693,000tである。



図2 ポリマーの析出状態 ポリマーが綿状のものになっている。ポリマーの濃度は10%程度である。

* 日立製作所笠戸工場

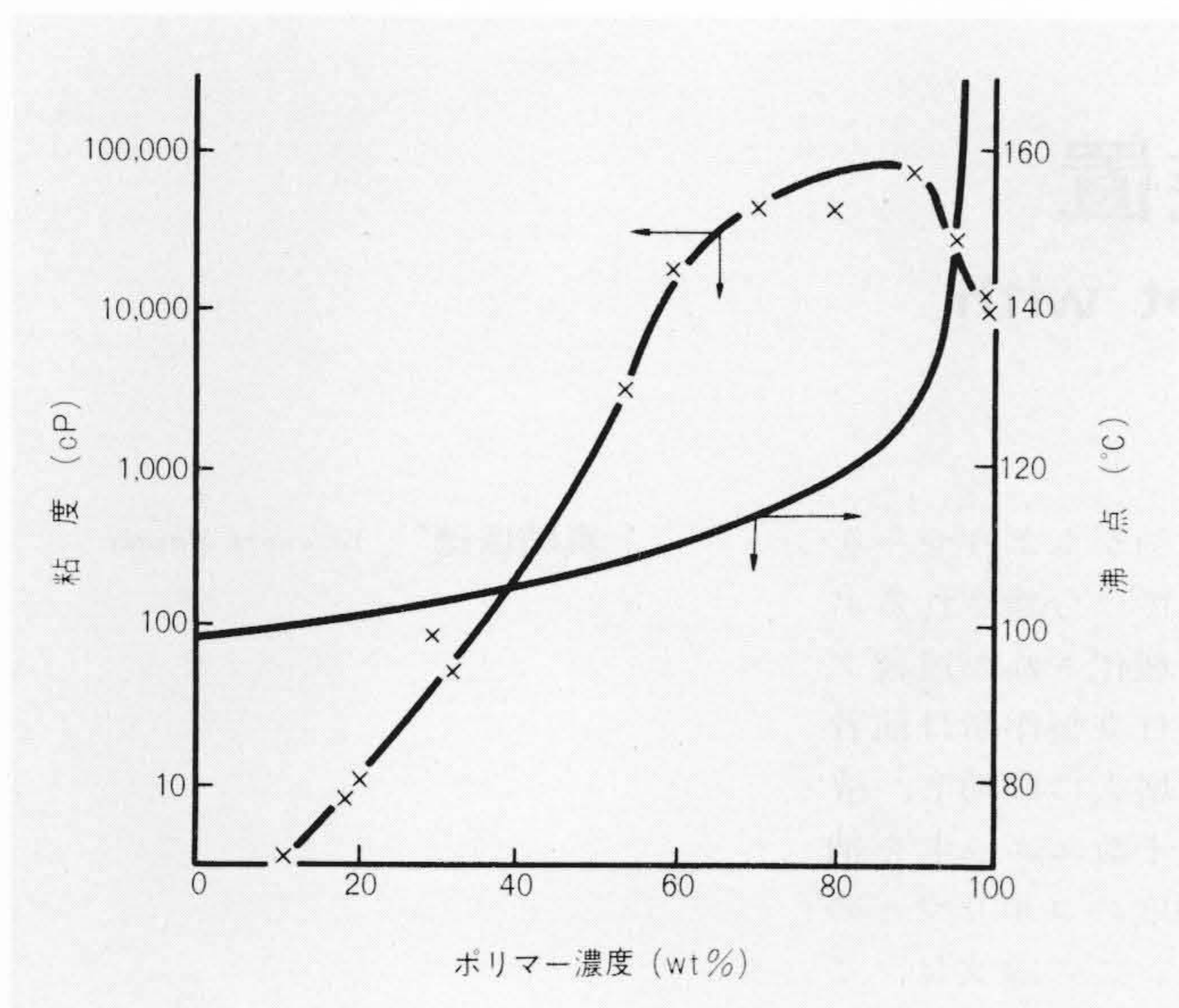


図3 濃縮過程における沸点とその沸点における見掛け粘度 溶剤はヘプタンの場合であり、粘度は温度の低い状態でピークをなしている。

動性を全く失ってしまう。これはポリマーの溶剤に対する溶解度が小さく、溶剤の沸点がポリマーの融点より低いためである。原液の濃縮過程における沸点と、その沸点における見掛け粘度の一例を図3に示す。同図のように高い濃度にならないと沸点も上昇しないため、濃度が高くなると析出ポリマーが多くなって粘度は急上昇し、沸点130°C程度で濃度90%程度にもなるので粘度も最高になる。そして、これ以上になると沸点も急上昇するため、ポリマーも溶融し始め粘度は徐々に下がる。溶剤をほとんど含まないポリマーの溶融粘度は、図4に示すように製造されるポリプロピレンのグレードによって、大きな差がある。これらはどれも図3に準じた濃縮過程を踏むので、一般の蒸発器では全く処理不可能である。ポリマー濃度が薄い状態でもわずかに濃縮しただけで、蒸発器のチューブやコイル、及び配管に図5に示すようにポリマーが付着し、短時間で閉塞を起こし運転が続けられない。従って、従来は回分式水蒸気蒸留法によって溶剤を回収し、ポリマーが罐内にたまれば、かき出すという原始的な方法にたよらざるを得なかったものと思われる。

3 水蒸気蒸留法とその問題点

この方法は図6に示すように、原液を水蒸気蒸留罐に導びき、罐の底部に水蒸気を直接吹き込んで溶剤を水蒸気とともに留出させる。留出蒸気はコンデンサで凝縮させ、水と溶剤の2層に分離し水を除く。一方、ポリマーは水に浮いて罐内に残留するので、一定量たまったら、蓋を開けてポリマーをかき出し、トラックや箱車などに流し落とす。この回分式水蒸気蒸留法には次のような問題点がある。

- (1) 回分式であるため非能率的で、大量の処理に適さない。
- (2) 労働力を多く必要とする。
- (3) 溶剤蒸気と平衡な分圧を占める水蒸気は、熱エネルギーとして溶剤に与えられないため、蒸気の消費量が大きくなる。従って、コンデンサーの冷却水使用量も多くなる。
- (4) ポリマー内部まで水蒸気の接触が困難なため、ポリマー中の残存溶剤量が多く溶剤のロスが多い。
- (5) ポリマー中には更に水分も10~20%包含しているため、商品価値が低い。

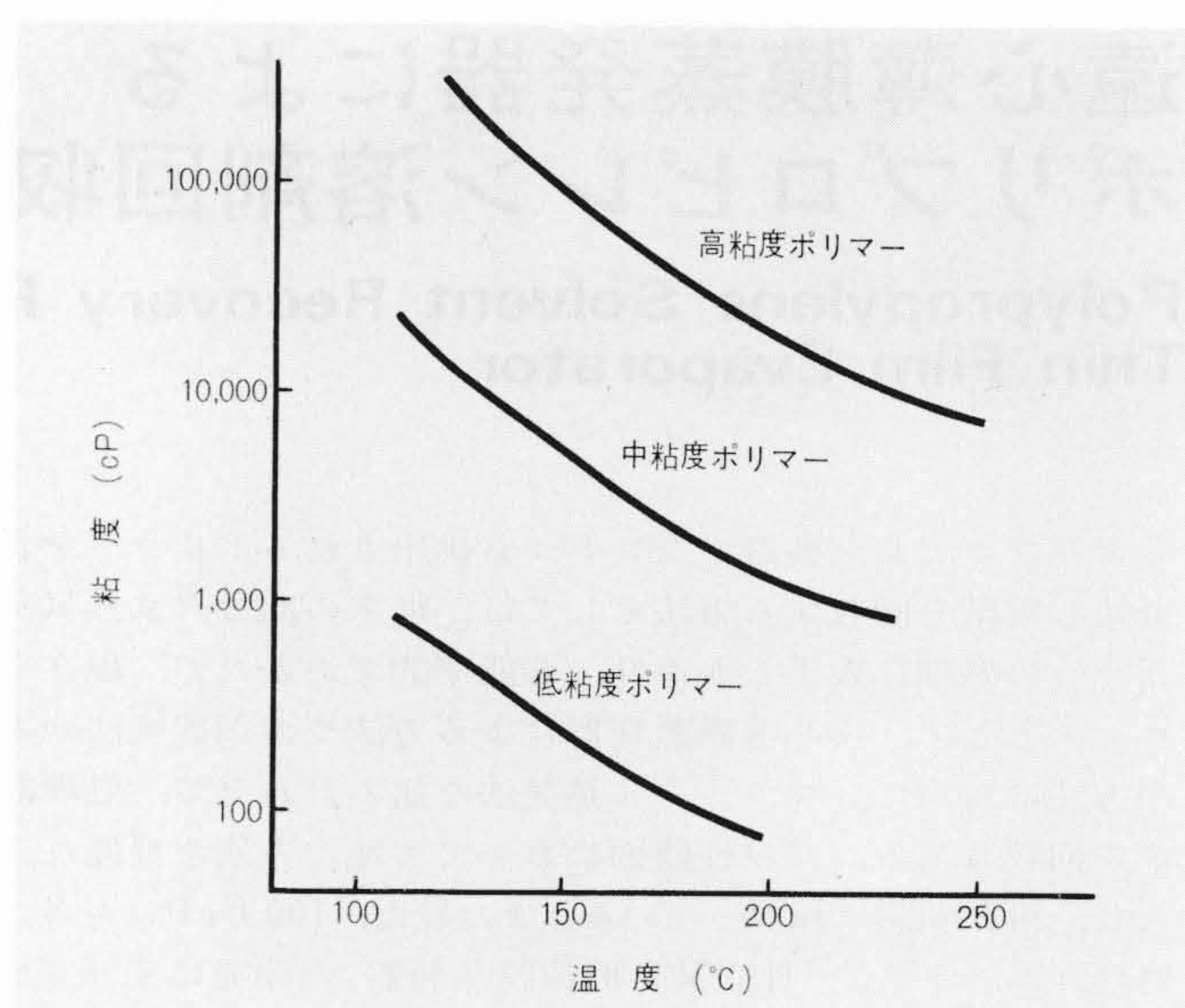


図4 ポリマーの溶融粘度 ポリマーは主としてAPPであり、ポリプロピレンのグレードによってAPPの粘度も大きく変化する。

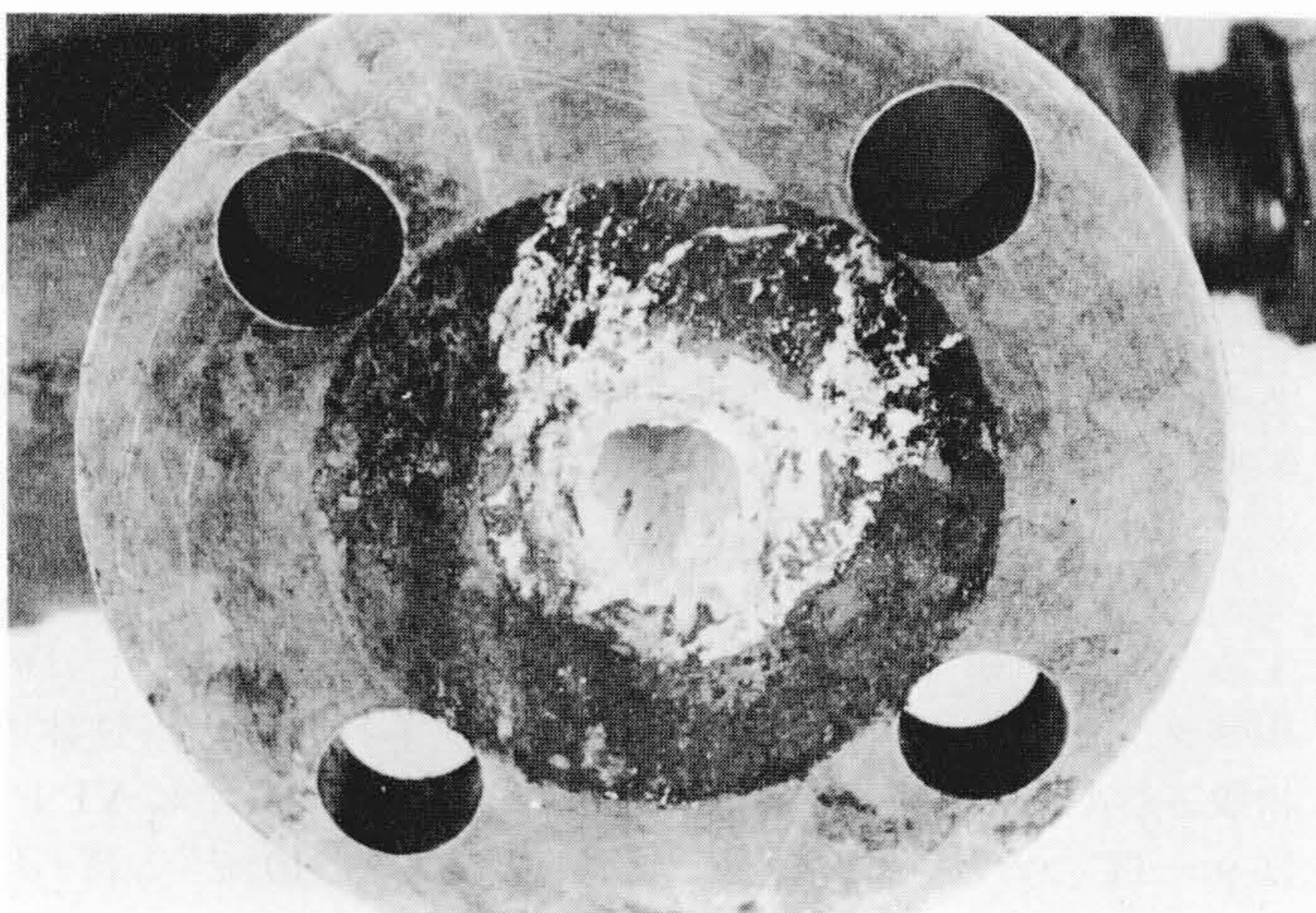


図5 配管に付着したポリマー 付着したポリマーはIPPが多く、APPがバインダー的役目をしてIPPが選択的に付着したものと考えられる。

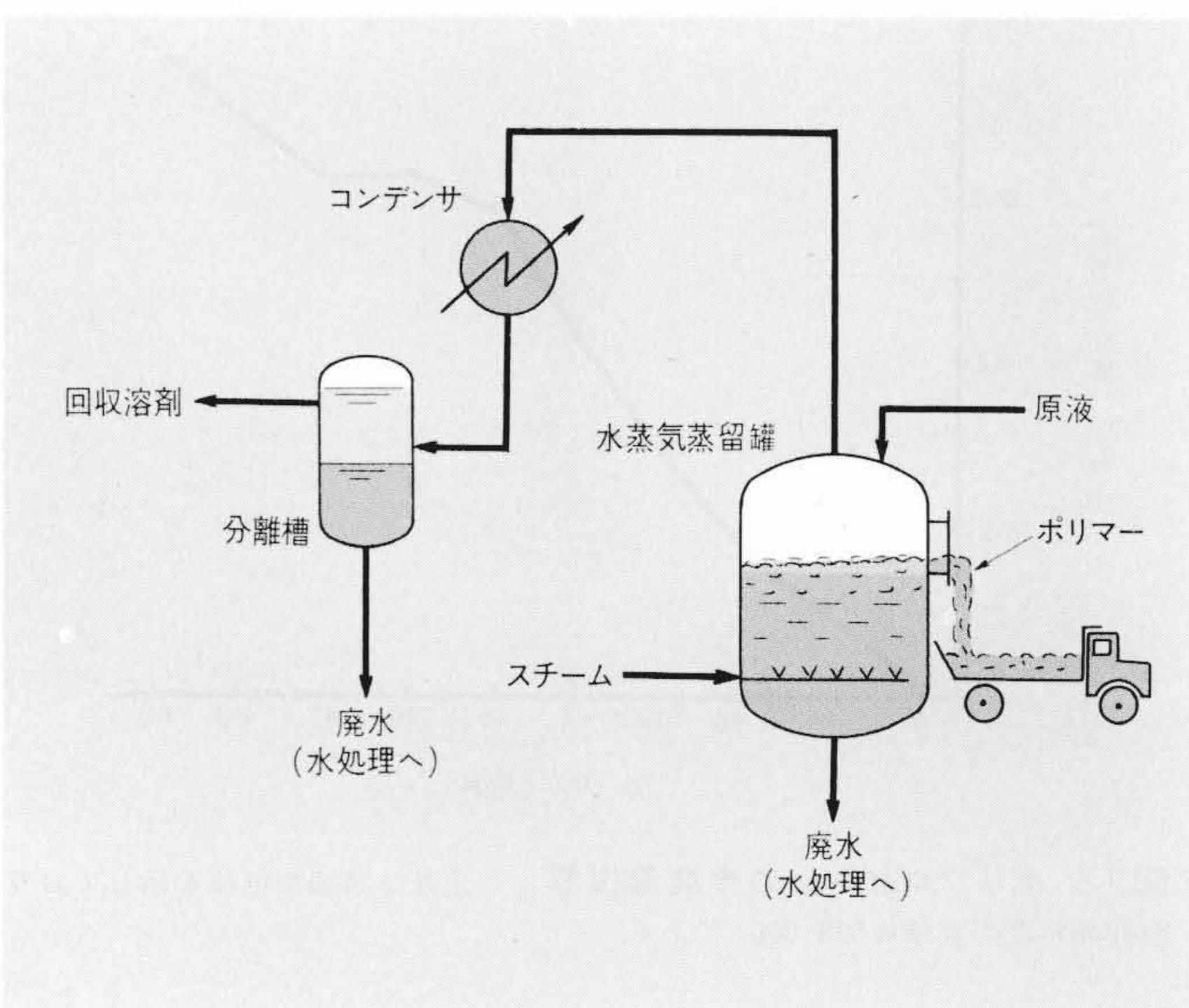


図6 水蒸気蒸留法 ポリマーは100°C程度でかき出され放冷される。

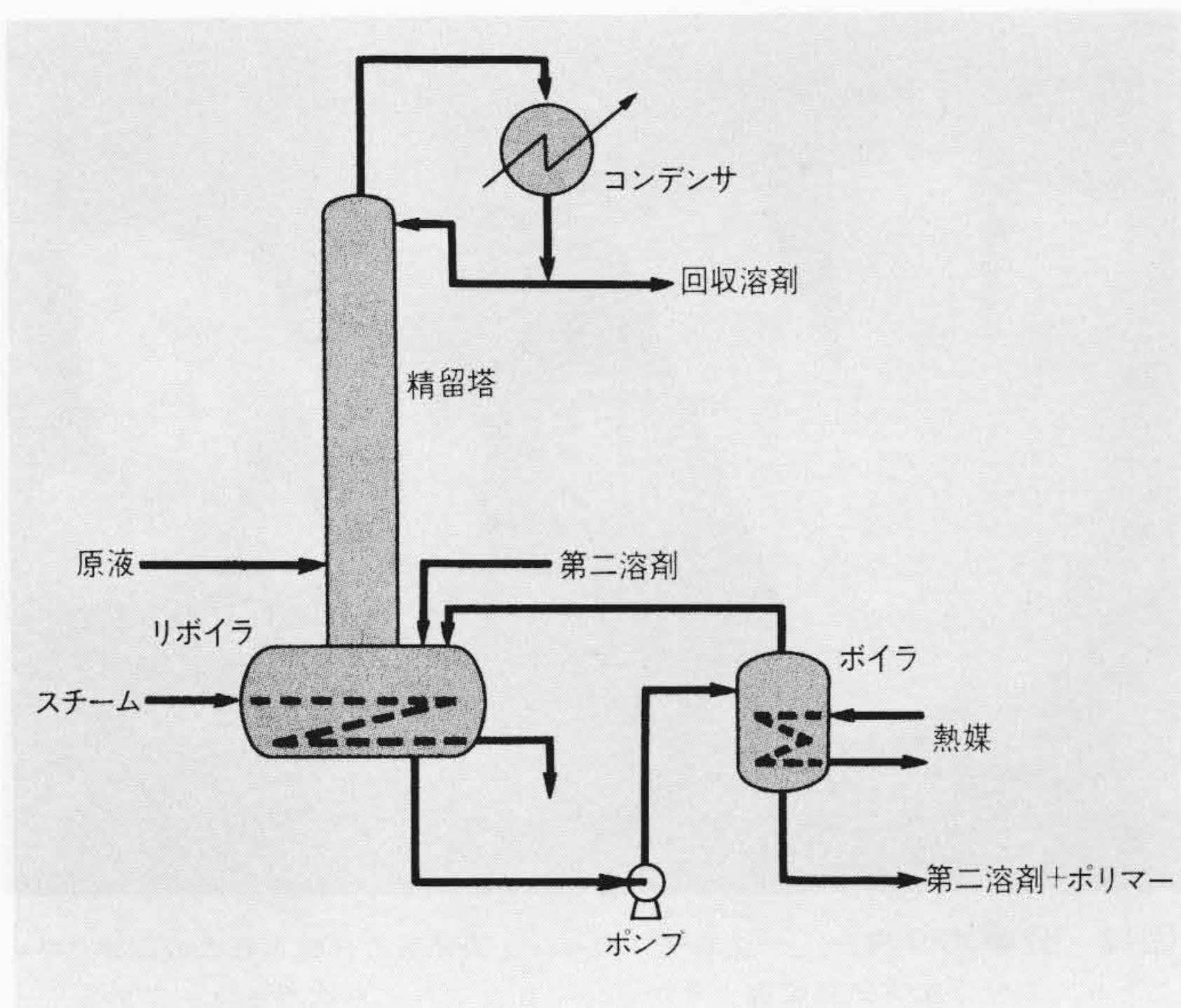


図7 溶剤置換法 圧力はすべて大気圧であり、操作性は良い。

4 溶剤置換法(日本特許 昭42-15687)

この方法は溶剤をポリマーの融点以上の沸点をもつ第二の溶剤に置換するものである。第二の溶剤としてはミネラルスピリットのような高沸点不活性液体が用いられ、この沸点においてポリマー自身を溶融するため、蒸発器の各要素や配管などにポリマーの付着を防止し、連続的に溶剤回収を行なわせることができる。この方法の概略フローを図7に示す。原液は第二溶剤の沸点で保たれる塔底付近に供給され、リボイラより与えられた第二溶剤蒸気と接触させ、溶剤を蒸発させる。塔頂より出た溶剤蒸気はコンデンサで凝縮され、回収される。一方、第二溶剤はポリマーと塔底へ戻り再沸するが、一部分抽出され、ボイラでポリマーは濃縮される。ここで蒸発した第二溶剤蒸気は塔底へ戻され、溶剤の精留に寄与する。濃縮されたポリマーは通常焼却してしまう。従って、この第二溶剤のロス分は新たに塔底に供給しなければならない。このプロセスの特長は、連続プロセスであり溶剤の回収率が非常に高いが、欠点は第二溶剤の回収率が逆に非常に悪く、ポリマー濃縮液は焼却するほかないことである。最近ではボイラとして、遠心薄膜蒸発器を使用し、第二溶剤の回収率を高める方法も行なわれているが、第二溶剤の沸点が高いため、ポリマー中に残存する溶剤量を極端に少なくすることはできず、ポリマーとしての商品価値は低く、現在では焼却以外に処分方法がない。

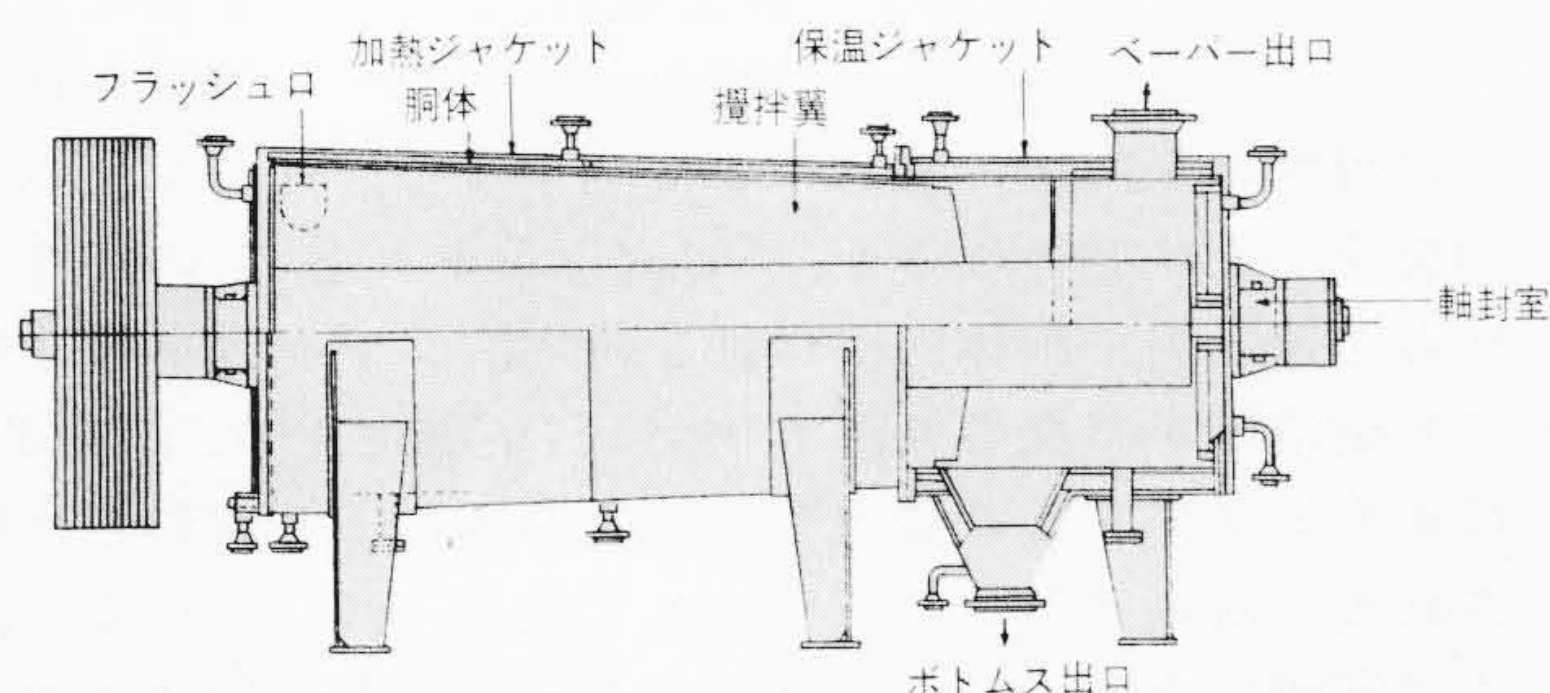


図8 「日立コントロ装置」構造断面図 胴体がテーパをなしているところが最もユニークな点である。

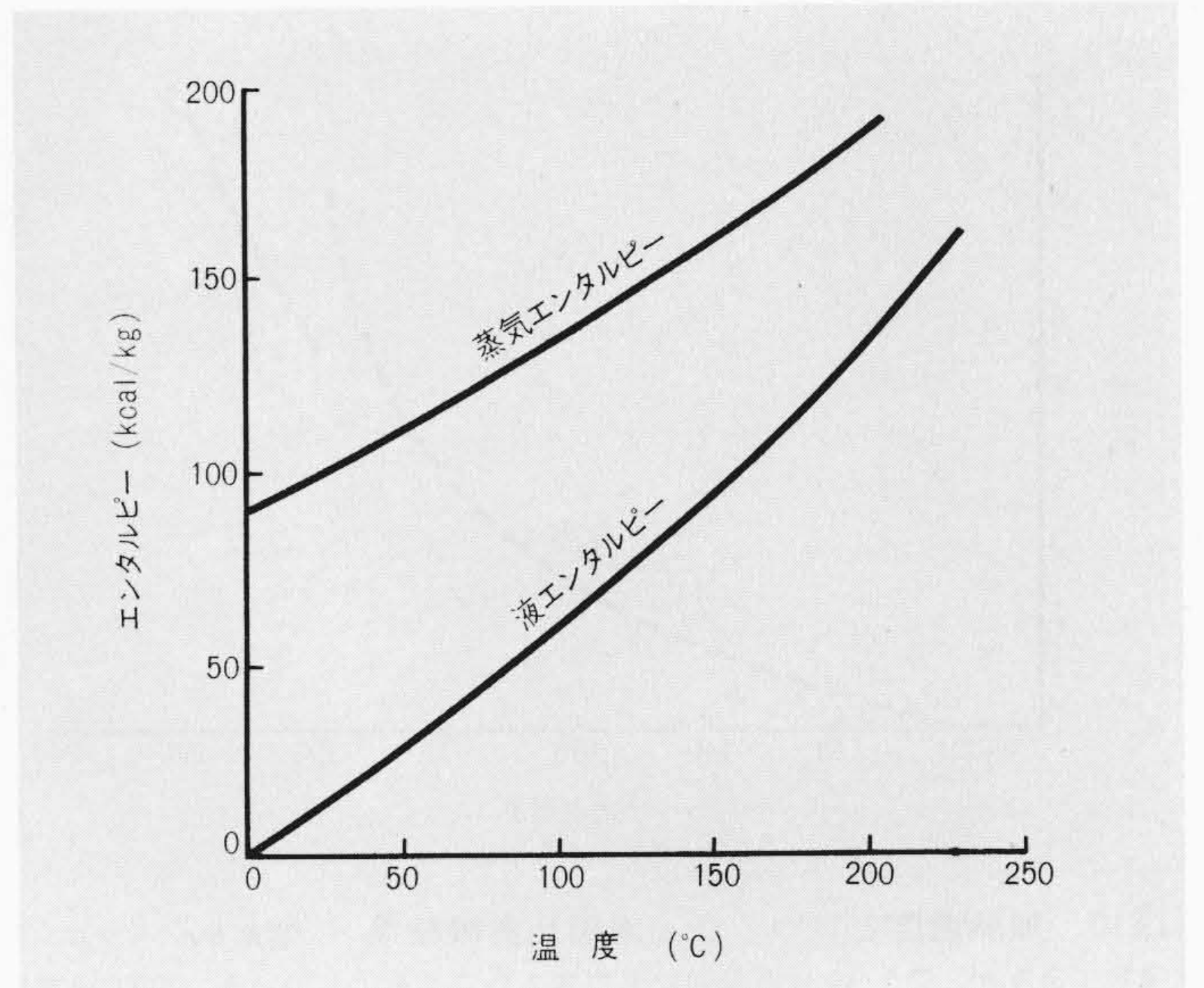


図9 n-ヘプタンのエンタルピー曲線 液エンタルピーは比較的大きく、蒸発潜熱が小さい。

5 遠心薄膜蒸発器による方法

遠心薄膜蒸発器はそのユニークな性能が多くの新しい用途を生んでいる。熱不安定物質の濃縮、高沸点物質の蒸発、更には高粘度物質の高効率処理などにその顕著なものがある。「日立コントロ装置」もその一種であり、特に高粘度物質の処理にその性能を発揮している。遠心薄膜蒸発器の中でも、特に「日立コントロ装置」のユニークな特長は、図8の構造断面図に示すように、胴体がテーパになっていることである。この構造は攪拌によって液膜に与えられた遠心力がテーパ胴大径方向への分力を与え、液膜を安定化するように働く。すなわち、供給液を仮に停止しても、液膜は流出してしまうことなくそのまま保たれ、液が供給されれば、液に押されて初めて液膜は出口方向へ移動する。従って、蒸発する量だけを供給したとすれば100%蒸発も可能であり、濃縮度に制限のない遠心薄膜蒸発器である。

従って、原液中のポリマー濃度が薄く、高濃縮度が必要なこの原液の濃縮には、「日立コントロ装置」が最適である。低粘度の原液から、濃縮途中におけるポリマーの析出の激しい流動性を失った状態でも、攪拌翼により強力に薄膜にされ効率よく加熱されて、溶融状態にされる。

しかし、遠心薄膜蒸発器は回転機であり、且つ高価であるため、膨大な量の原液を処理するには設備費が高くなり過ぎる。他の方法で20~30%に濃縮できるならば、遠心薄膜蒸発器の性能が非常に生かされるが、前述したとおり、通常の方法では濃縮できない。そこで考えられたのがフラッシュ蒸発法である。

5.1 フラッシュ蒸発法(日本特許願 昭42-7234)

この方法は原液を加圧下でポリマーの融点以上のできる限り高温に加熱し、大気圧下の遠心薄膜蒸発器内へフラッシュさせ、フラッシュにより温度を降下し、析出したポリマーの再溶融と、残留する溶剤の蒸発を遠心薄膜蒸発器に行なわせる方法である。

ポリプロピレン製造プラントにおいて溶剤としてよく使用されるn-ヘプタンやn-ヘキサンは蒸発潜熱が小さく、比熱が比較的大きいため、高温からフラッシュによって蒸発する量

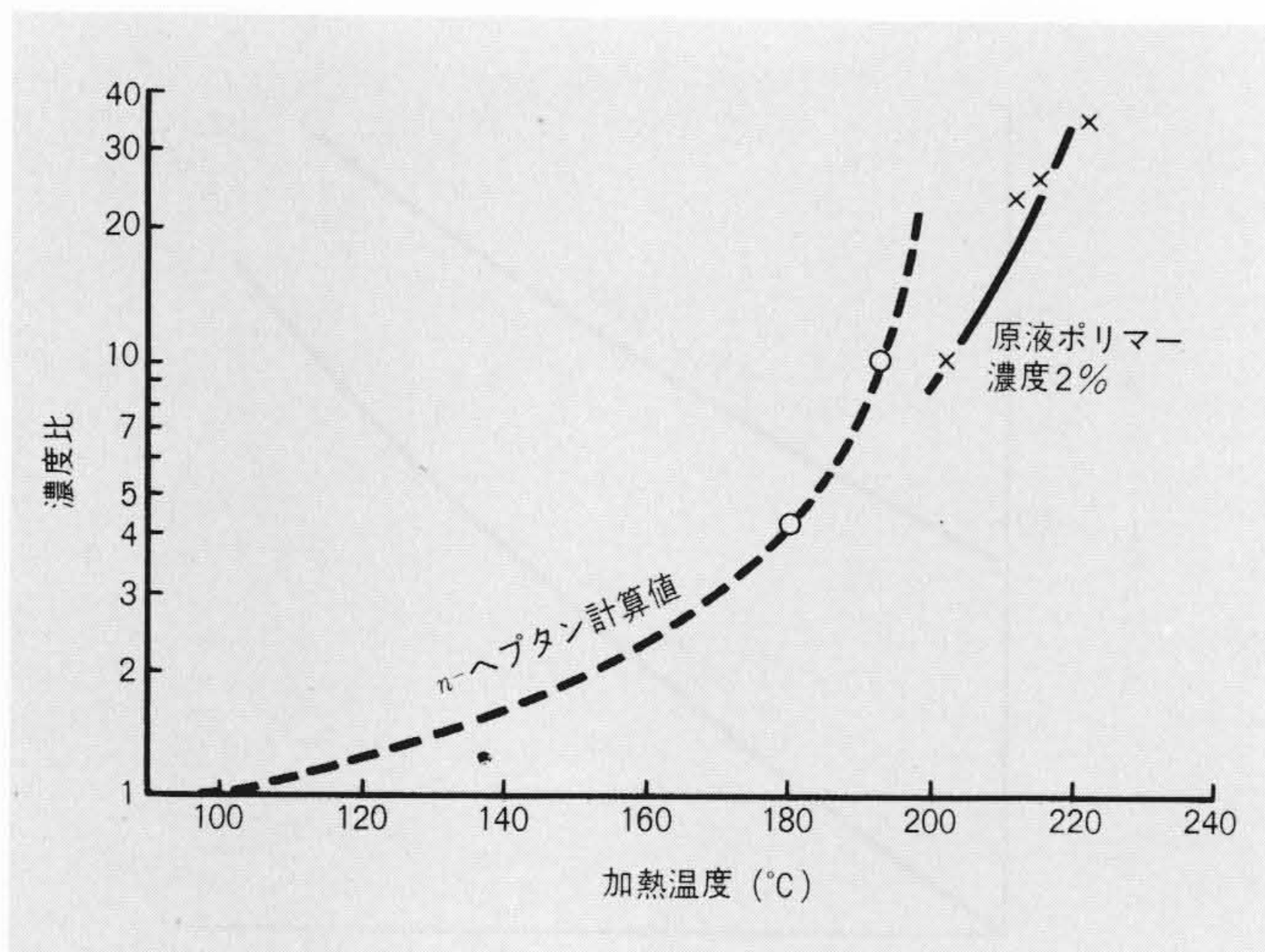


図10 加熱温度とフラッシュ濃縮比実験結果 溶剤がn-ヘプタンの場合であるが、フラッシュ蒸発の効果の大きいことを示している。200°Cに加熱してフラッシュさせると約10倍に濃縮される。

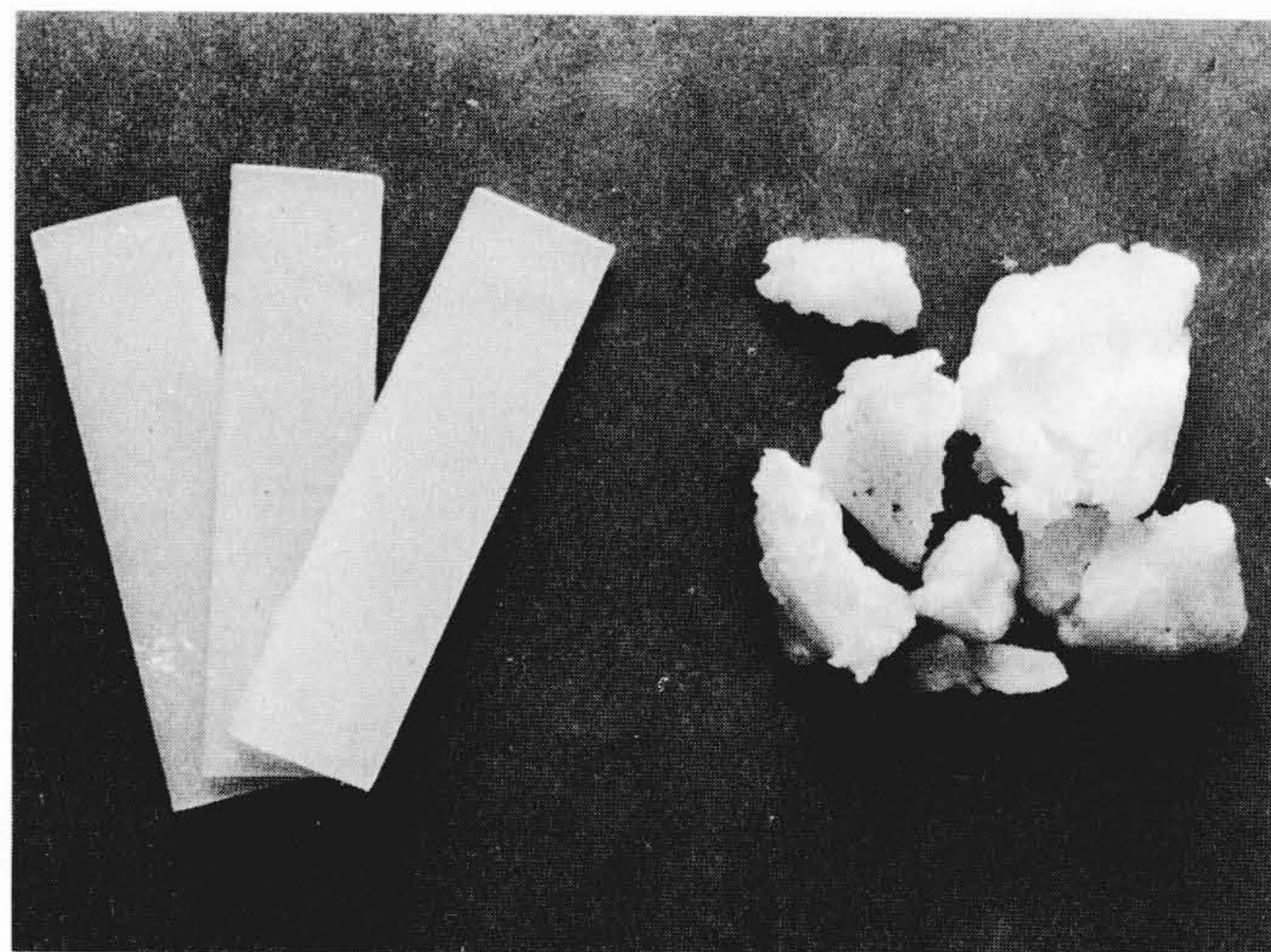


図12 分離ポリマー 右側がフラッシュ蒸発法で分離された成形ポリマーであり、左側は水蒸気蒸留罐よりかき出されたブロック状ポリマーである。

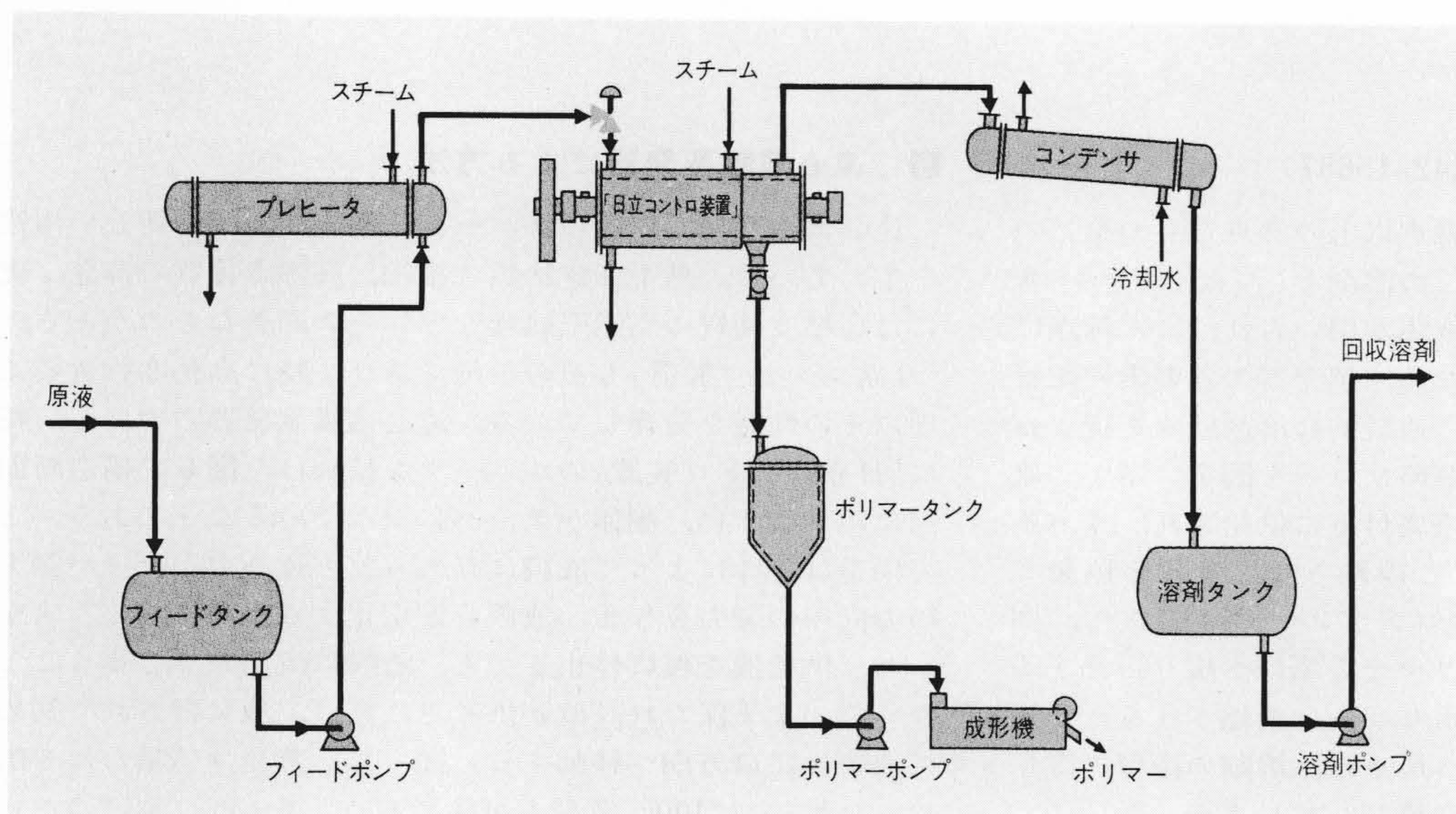


図11 加圧加熱フラッシュ蒸発溶剤回収装置 最も簡単なフラッシュ蒸発法である。

は非常に多い。図9はn-ヘプタンのエンタルピー曲線であり、これによると約200°Cの液エンタルピーと100°Cの蒸気エンタルピーがほとんど等しいので、200°Cの液のフラッシュによって、100°Cの蒸気が発生するとすれば、ほとんど全部蒸発するはずであるが、ポリマー濃度により沸点上昇があるため、多少スーパーヒートした蒸気が発生し、幾分未蒸発の溶剤が残留する。筆者らが実験装置を用い試験を行なったところ図10に示す結果を得た。溶剤だけの場合はほとんど理論値に近く、ポリマーを含む場合は多少理論値より傾斜が緩む。しかし、200°Cにも加熱すればフラッシュ後の濃度は10倍にもなるので、遠心薄膜蒸発器の熱負荷は非常に少なくなり、遠心薄膜蒸発器では流動性の悪い濃縮過程だけに、その十分な性能を発揮することができる。

このプロセスの特長は次に述べるとおりである。

- (1) ポリマーの閉塞する個所はなく、連続運転ができる。
- (2) 遠心薄膜蒸発器の熱負荷が小さいため、1基当たりの処理量が非常に大きい。
- (3) 蒸気及び冷却水の使用量は、水蒸気蒸留法のようなロス分はない。

(4) 分離されたポリマー中の残存溶剤量は少なく、水も全く含まず溶融状態で得られるため、用途が広く商品価値が高い。また、取り扱いやすい形に成形も可能である。

5.2 遠心薄膜蒸発器を使用したフラッシュ蒸発法の実例

5.2.1 加圧加熱フラッシュ蒸発溶剤回収装置

図11のフローに示すようなものは最も簡単な例であり、加熱器と「日立コントロール装置」とより構成される。原液をフィードポンプで加圧し、加熱器で許され得る限り高温に加熱し、弁を介して、「日立コントロール装置」にフラッシュさせる。溶剤のほとんどはフラッシュ蒸発し、ポリマーは濃縮されると同時に温度は系内圧の沸点にまで降下する。従って、ポリマーの析出した状態となるが、「日立コントロール装置」の攪拌力はこれらを遠心力で胴体内壁に押し付け、ジャケットより加熱して残留溶剤を蒸発させ、ポリマーを溶融させる。溶融ポリマーはボトムタンクより抽出され、成形機により成形され取り出される。溶剤蒸気はコンデンサで凝縮、回収される。図12はこの装置で成形されたポリマーと、水蒸気蒸留法のブロック状ポリマーを示す。

図13 加圧濃縮フラッシュ蒸発溶剤回収装置 加圧下において予備濃縮を行なうとともに、液エンタルピーも高めて「日立コントロール装置」内へフラッシュ蒸発させる。

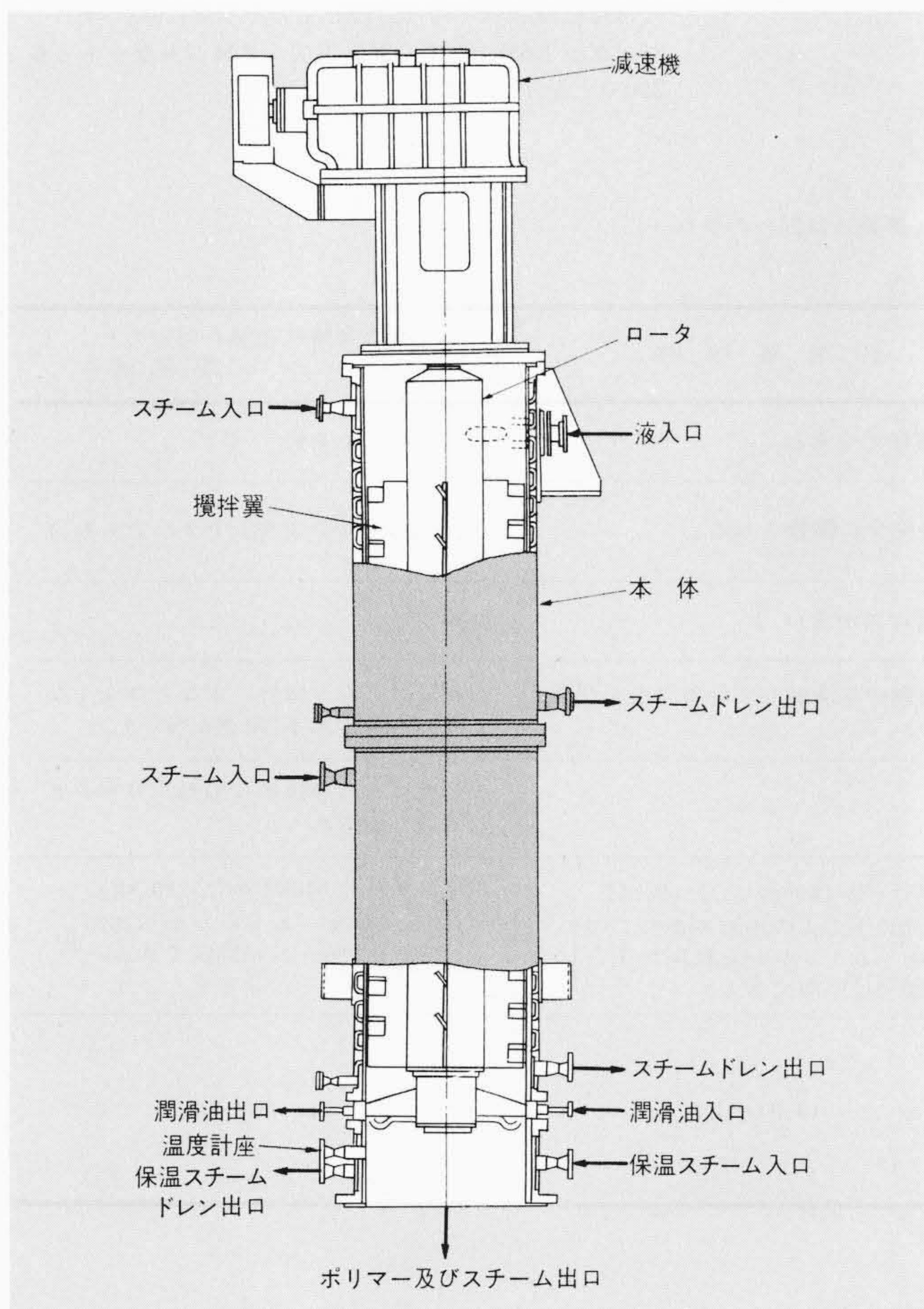
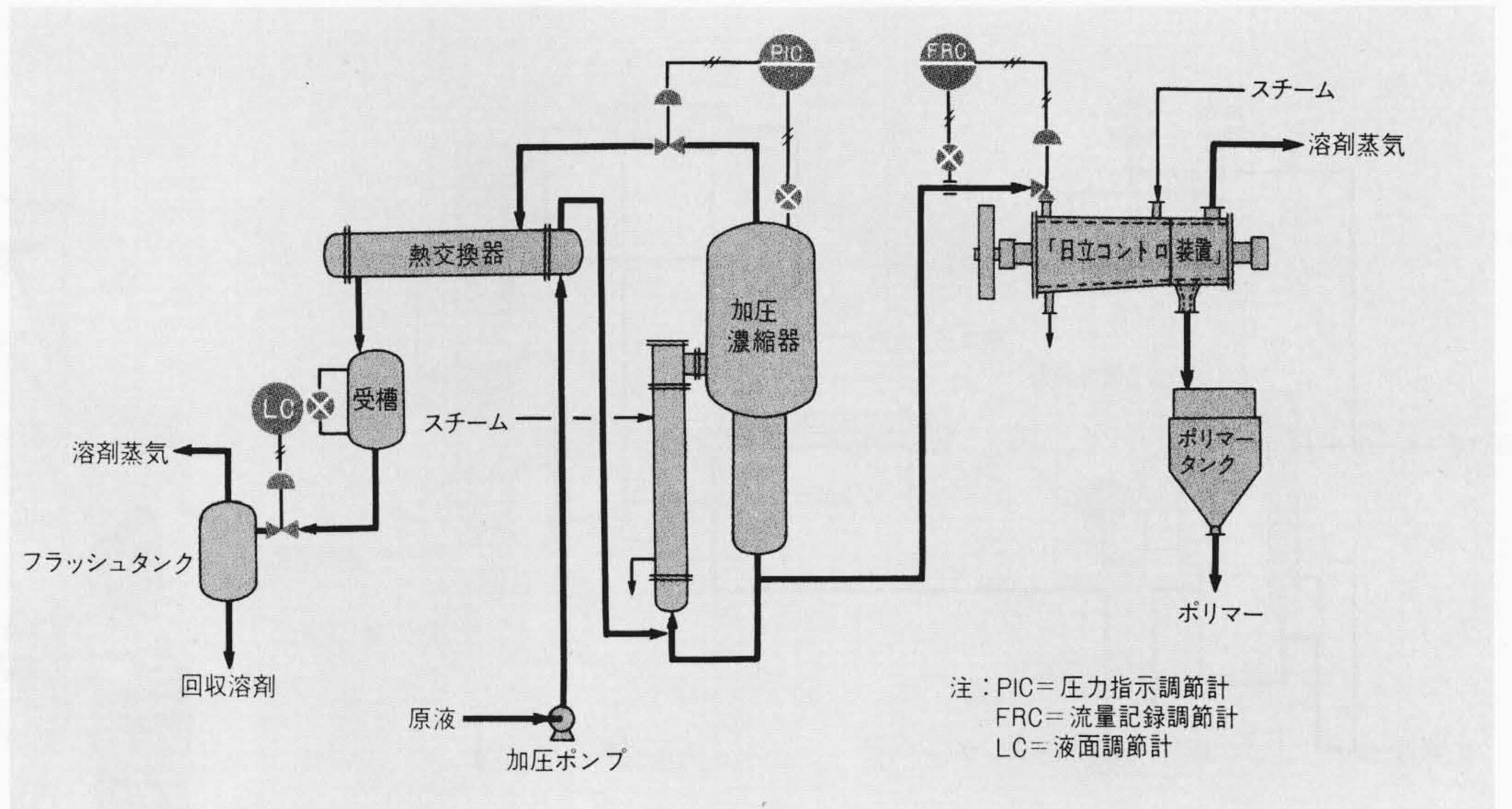


図14 「日立VL形薄膜蒸発器」 この遠心薄膜蒸発器は、超高粘度ポリマー用に特に改良が加えられたものである。

5.2.2 加圧濃縮フラッシュ蒸発溶剤回収装置

図13に示すフローは処理能力を更に増大させるため、加圧下において予備濃縮を行なうようにしたものである。加圧下でポリマーの融点以上の温度で蒸発させるため、エンタルピーの高い溶剤蒸気が発生する。この熱を回収するため、原液と熱交換させ、多少複雑なフローとなっている。「日立コントロール装置」へは濃縮された、しかも高温の原液が送られ、同様にフラッシュされる。ポリマー濃度が高いため、フラッシュによる溶剤蒸発量は少なくなるが、ポリマー処理量は大幅に増す。

5.2.3 超高粘度コポリマー溶剤回収装置

最近、ポリプロピレン コポリマーが生産されるに至り、前述の図5に示した高粘度ポリマーより、はるかに粘度の高い200°Cにおいて100万cPにも達するポリマーを処理する必要がある。このような超高粘度のポリマーは流動性はほとんどないといってよく、遠心薄膜蒸発器内において、攪拌翼はポリマーを薄膜に押し広げるだけでなく、出口方向への送り作用を必要とする。日立製作所ではこのような遠心薄膜蒸発器として、図14に示すような「日立VL形薄膜蒸発器」（日本特許636, 685）を開発した。攪拌翼は図15に示すように羽根先端を折り曲げ、回転により処理物を下方へ押し下げる働きをする。100万cPにも及ぶポリマーの場合、伝熱能力は一般の場合よりかなり悪くなるため、図11, 13に示したフローを組

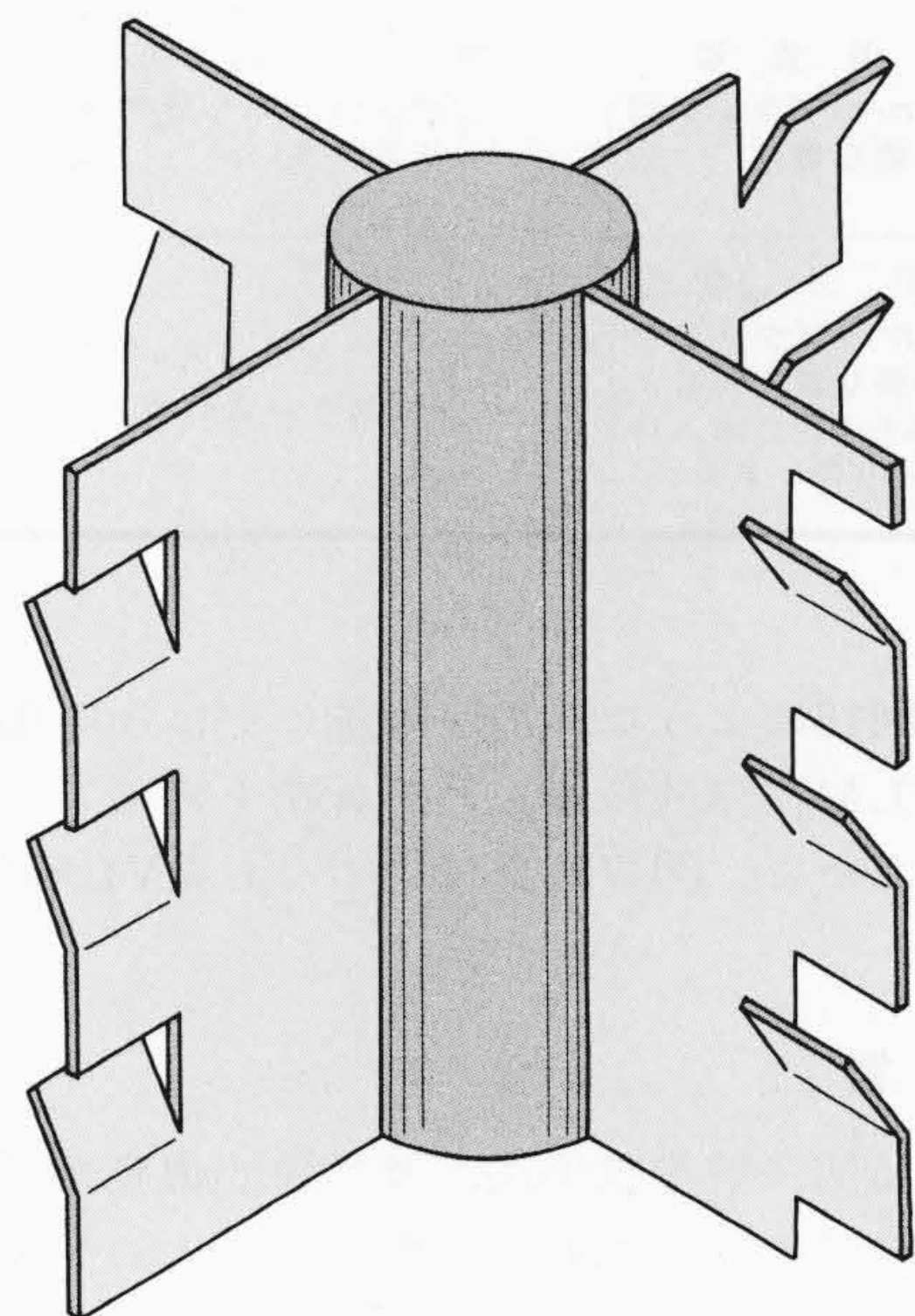


図15 「日立VL形薄膜蒸発器」の攪拌翼 羽根先端を切欠き回転方向へ折り曲げたもので、下方への送り作用をもっている。

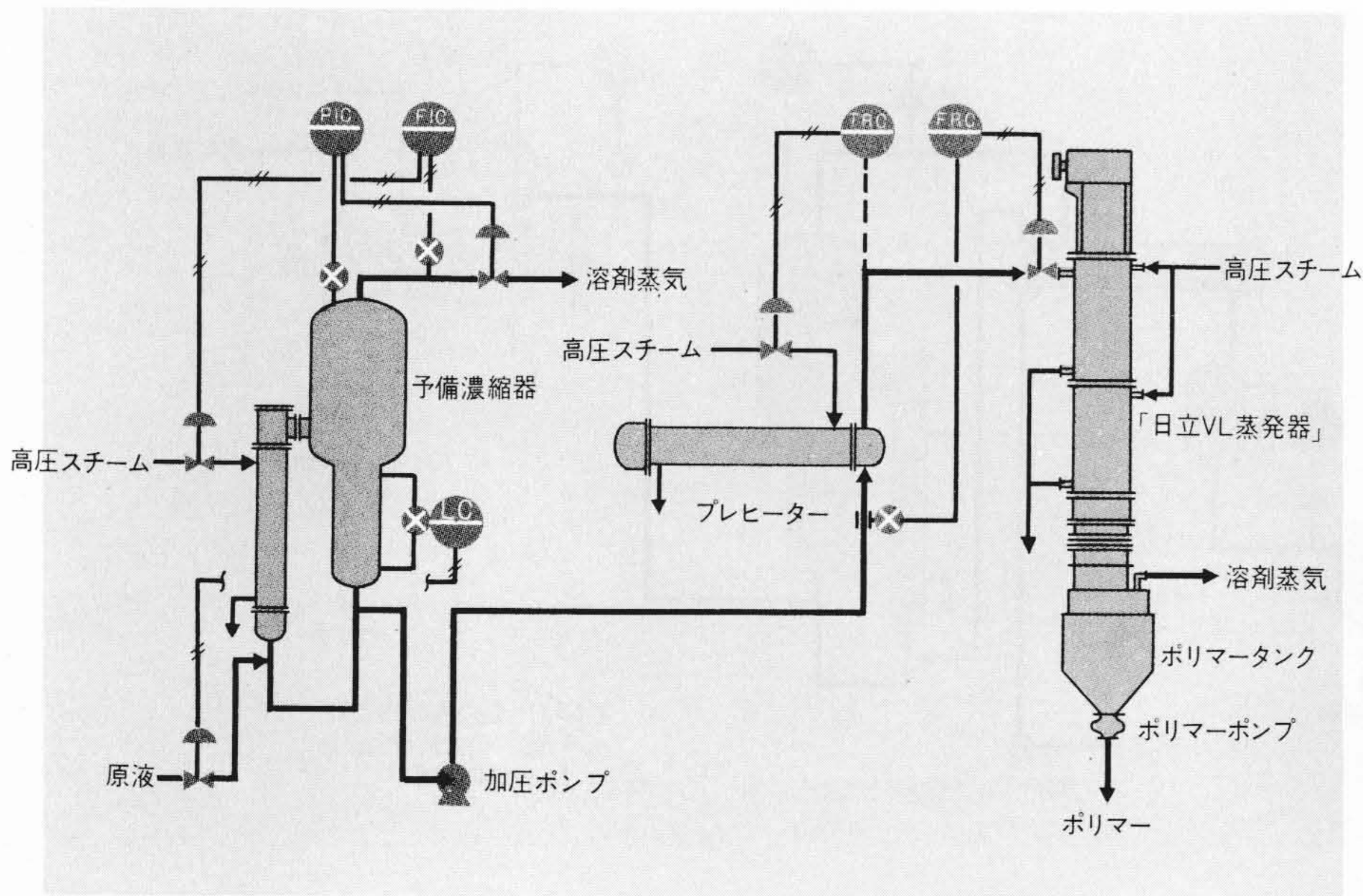


図16 超高粘度コポリマー分離装置 加圧予備濃縮に更に加圧加熱を加えたフローで100万cPにも及ぶ高粘度ポリマーの処理ができる。

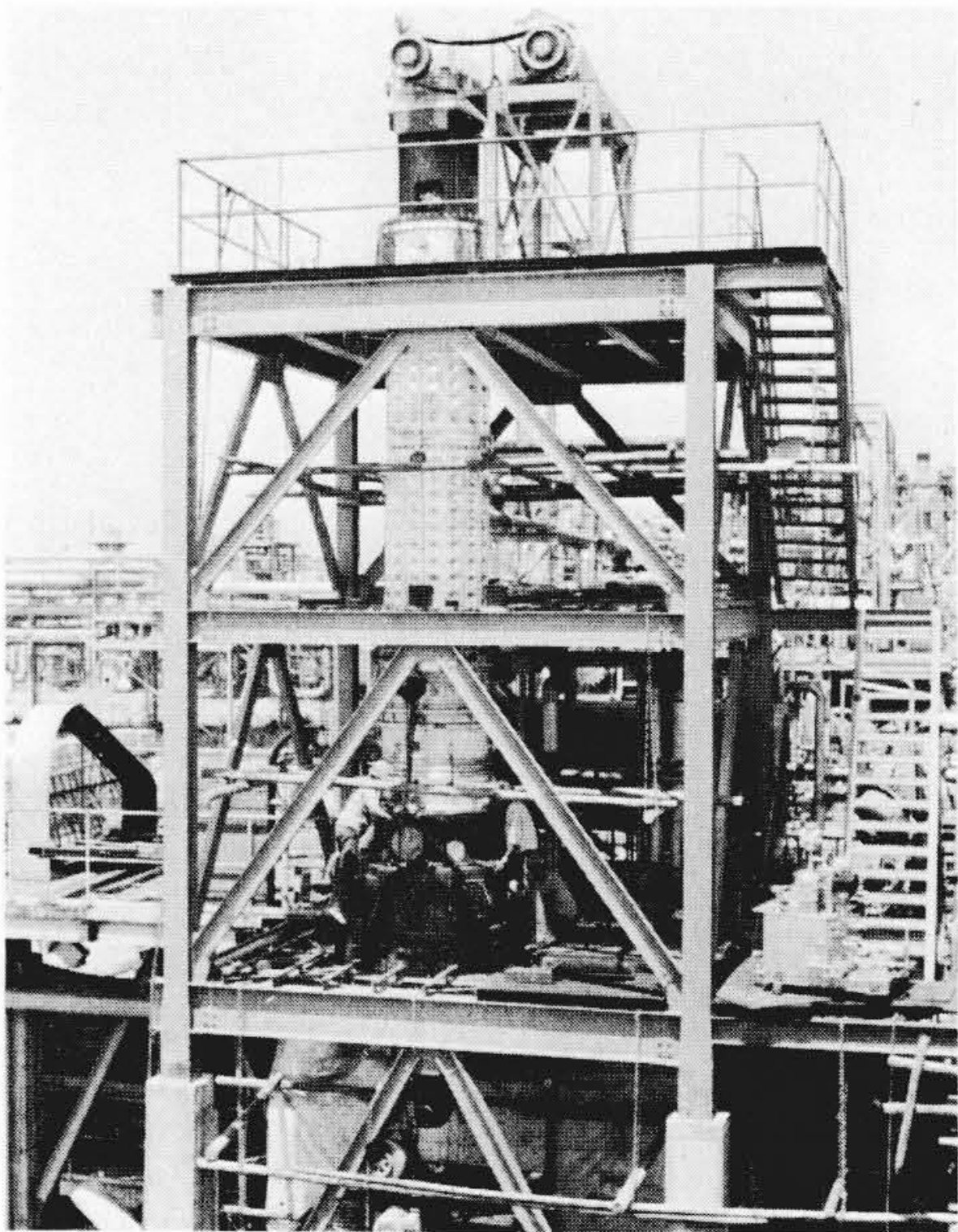


図17 据付け中の「日立VL形薄膜蒸発器」仕様は伝熱面積：10㎡、設計圧力：本体1.9kg/cm²G・ジャケット65kg/cm²G、設計温度：本体ジャケットとも350℃となっている。

表1 ポリマー分離装置比較 蒸気消費量は放熱分は含んでいない。フラッシュ蒸発法は図11のフローによる場合である。

項 目	水 蒸 気 蒸 留 法	溶 剤 置 換 法	(遠心薄膜蒸発機を用いた) フラッシュ蒸発法
操 業 法	バッチ運転で労働力が必要	連続運転で全自動	連続運転で全自動
溶 剤 ロ ス	大(ポリマー中より完全には抜けない。)	極小(完全に置換される。)	小(ポリマー中に非常にわずかである。)
第 二 溶 剤	使用しない。	使用(ロスが多い。)	使用しない。
ポ リ マ ー 性 状	溶剤がかなり残っているほか、水を多く包含する(用途が少い。)	第二溶剤中に溶解している(全く用途がない。)	溶剤はほとんど抜け、水などは全くなく弾力も多少ある(用途が多い。)
ポ リ マ ー 処 理	全く労働力に依存する。	焼却	成形機により連続的に成形ポリマーとして取り出される。
蒸 気 消 費 量 (1,000kgのn-ヘプタンを回収するに必要な量)	低圧スチーム(3kg/cm ² G)340(kg) (理論値であり最終段階でロスが非常に多い。)	高圧スチーム(40kg/cm ² G)520(kg) (環流比1:1の場合でありこのスチームドレンから低圧スチーム20%は回収できる。)	高圧スチーム(40kg/cm ² G)280(kg) (同じくスチームドレンから20%の低圧スチームが回収できる。)
冷 却 水 量 (1,000kgのn-ヘプタンを回収するに必要な量で50℃まで冷却するものとし出入口の温度差を10℃とする。)	18.5 + α (m ³) (αはスチームロス分である。)	18.3 (m ³)	11.7 (m ³)

み合わせた図16のような、加圧濃縮に更に加圧加熱を併用して、「日立VL形薄膜蒸発器」の熱負荷を軽くして多量の処理を可能にしている。図17に据付中の「日立VL形薄膜蒸発器」を示す。

6 結 言

水蒸気蒸留法、溶剤置換法、及び遠心薄膜蒸発器によるフラッシュ蒸発法の各の比較表を表1にまとめて示す。フラッシュ蒸発法の優位なことは言うまでもないが、現在十数ユニットが順調に稼動中であり、その能力を実証している。特に溶剤の高回収率、分離ポリマーの商品価値については、遠心

薄膜蒸発器のメリットを遺憾なく発揮して他の追随を許していない。

参考文献

(1) G. Natta : Mod. Plast. 34, 169 (1956)
(2) G. Natta : Mocomol. Chem. 24, 258 (1957)
(3) 長尾：「アタクチックポリプロピレンの市場開発」 化学経済 15, [12] 42 (1968)
長尾：ポリエチレン 11, [4] 45 (1967, 日刊工業新聞社)
(4) 石油学会：「統計」 石油学会誌 10~17, [10] (1967~1974)