

コンピュータ制御付スチレン塊状重合プロセス

Continuous Bulk Polymerization Process of Styrene with Computer

スチレンの重合は、プロセスの単純化、製品品質の向上、廃棄物減少の目的から塊状重合プロセスに移行しつつある。しかし、塊状重合プロセスでは反応制御の困難性(暴走反応の可能性)、高粘性液の均一攪拌の困難性が問題としてある。

日立製作所は、メガネ翼式高粘度液処理機の採用、高脱モノマー性能をもつ日立式遠心薄膜蒸発機の採用、コンピュータ制御の採用などにより、上記のような問題を解決したスチレン塊状重合プロセスを開発した。

パイロットプラントによる実液実験の結果、最終重合器出口での転化率80%、製品の残留モノマー500ppm以下が達成できる結果を得て、本プロセスの有用性を実証した。

古川敬信* Tokinobu Furukawa

小田親生** Chikao Oda

松下伸生* Nobuo Matsushita

1 緒 言

日立製作所は昭和35年から連続ポリマー製造プラントの製作・建設を開始し、これまでに繊維用ポリエステルポリマーを中心に、多くのプラントを国内及び海外に納入してきた。

これらの豊富な実績に基づき、昭和52年からスチレン系ポリマーの製造プロセスの開発に着手し、基礎実験、パイロットプラントによる確認実験を行ない、昭和57年にマイクロコンピュータ制御付塊状重合プロセスとして完成した。

日立ポリスチレン塊状重合プロセスは、従来の懸濁及び塊状重合プロセスに比べ、安定運転という面で、またランニングコスト的にも、品質的にも優れており、また、各種のスチレン系ポリマー製造プラントへの応用も容易であると考えている。

そこで、日立製作所が開発を推進してきたマイクロコンピュータ制御付塊状重合プロセスについて、その構成とプロセスの特徴、及びパイロットプラントでの実験結果について報告する。

2 製造プロセスの概要

日立のプロセスは、無溶媒の塊状重合により、転化率約80%のポリマーを製造し、その後、遠心薄膜蒸発機により脱モノマー処理を行ない、残留スチレンモノマー500ppm以下のポリマーを得るというもので、従来プロセスに比べて大きな優位性をもっている。

塊状重合プロセスは、従来から幾つか紹介されており、その一例として、多段攪拌槽形式を図1に示す¹⁾。この方式は、4個の攪拌槽の直列結合から成り、溶媒として若干のトルエンを用いている。除熱方法としては、主としてジャケットからの伝熱によっている。

原料のスチレンと溶媒のトルエンを混合し、第1攪拌槽に入れ重合反応を開始し、更に順次第2、第3、第4攪拌槽と重合反応を進め、第4攪拌槽出口では約78%の転化率となる。重合反応したポリマーと、未反応のスチレンモノマー及び溶媒は、脱揮発物装置及び押出機で除去し、ポリマーは水洗いされペレタイザーを通り製品となる。スチレンモノマーとトル

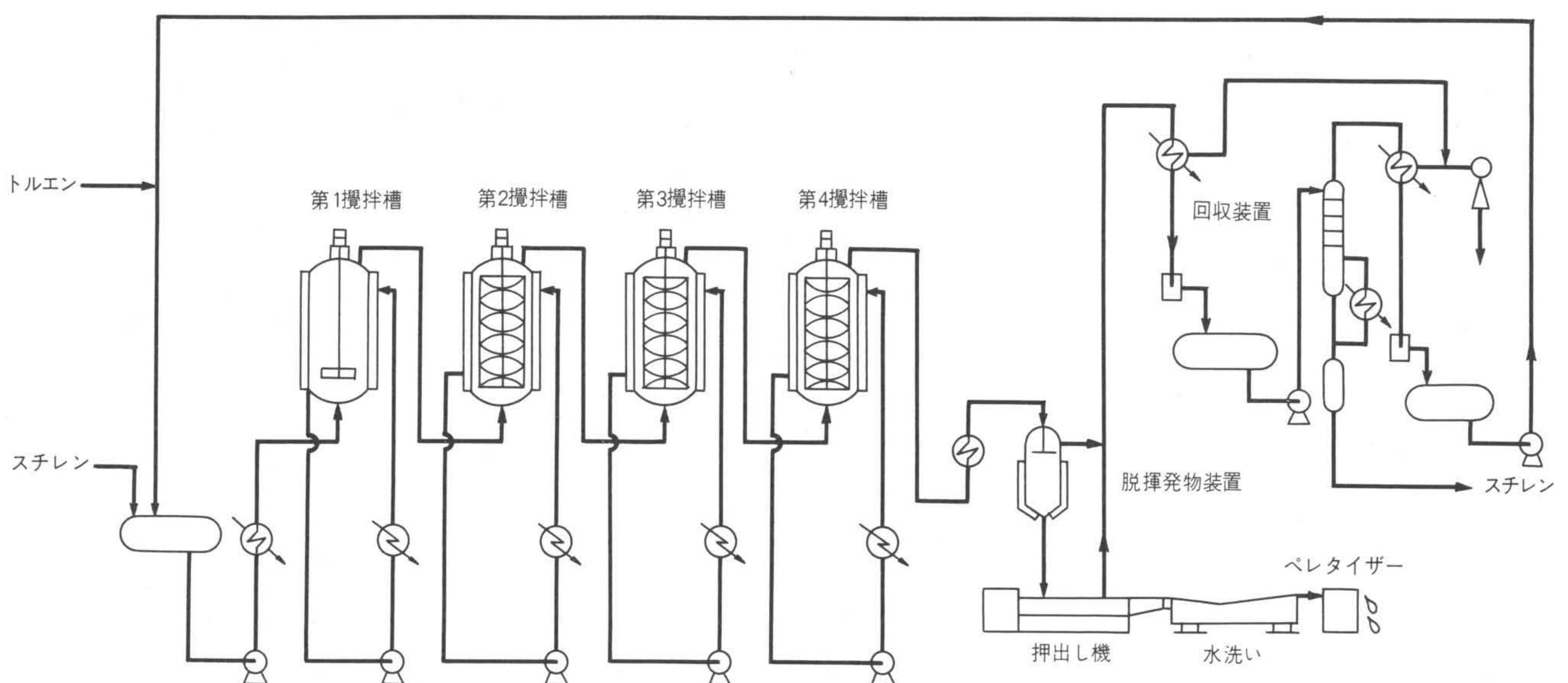


図1 多段攪拌槽形式スチレン塊状重合プロセス 若干のトルエンを溶媒として混入させることにより、見掛け粘度を下げ攪拌を容易にしている。

* 日立製作所笠戸工場 ** 日立製作所機械研究所

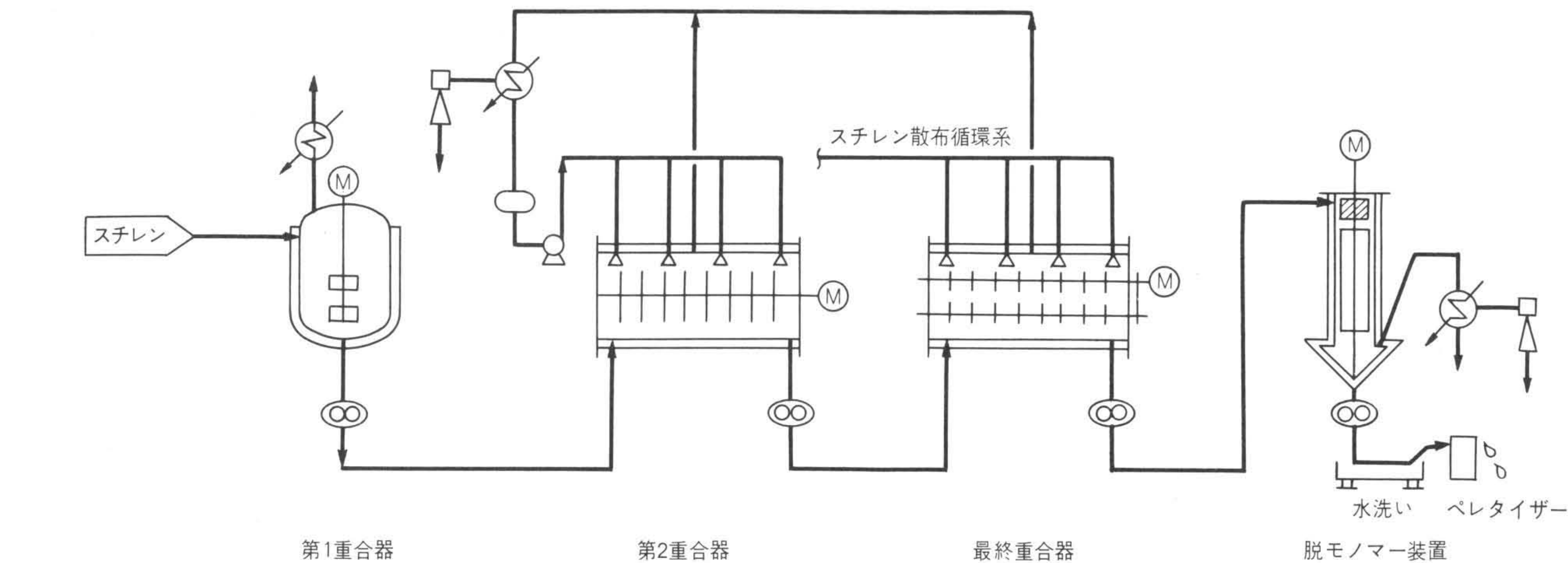


図2 日立式スチレン塊状重合プロセス 重合器としてメガネ翼式高粘度液処理機を用いることにより、無溶媒で高転化率まで反応が可能である。

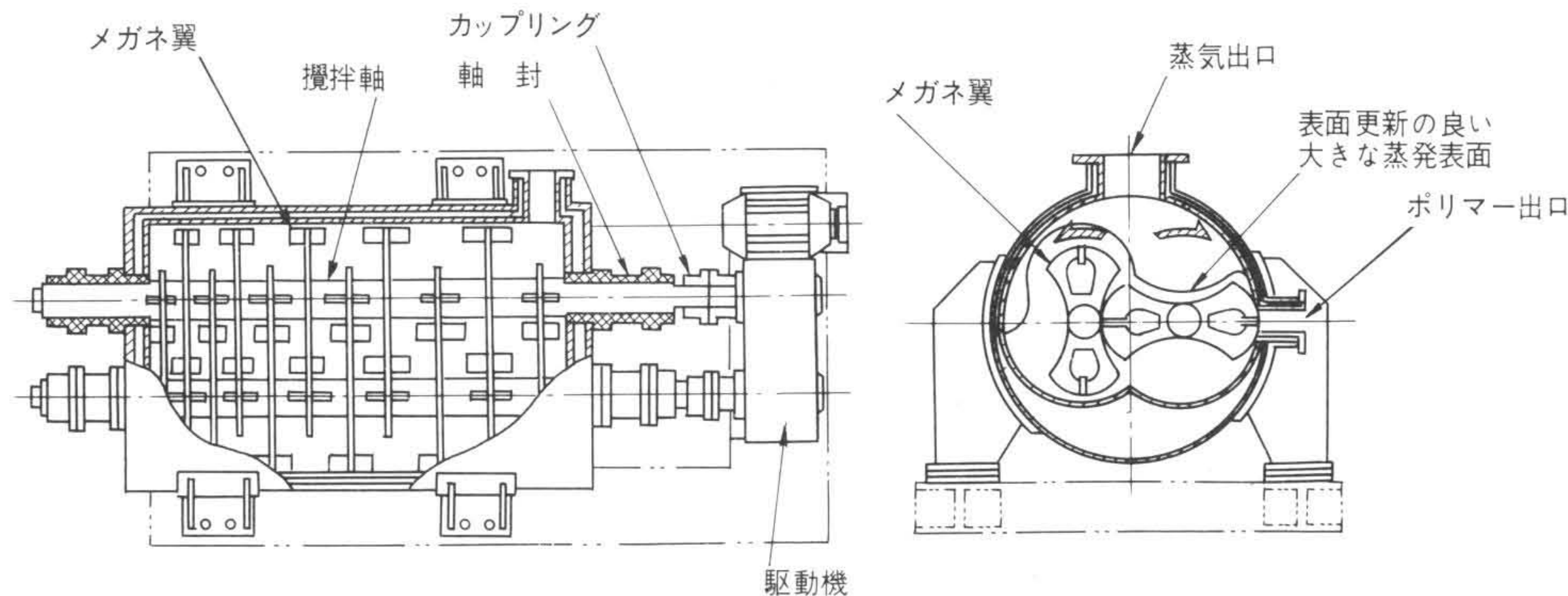


図3 メガネ翼式高粘度液処理機の構造 日立製作所が開発した横形攪拌装置で優れた攪拌性能をもち、ポリマーの反応混合装置として広く使用されている。

エンは、回収設備で各々分離回収され、リサイクルされる。

これに対し、日立製作所が開発した塊状重合プロセスを図2に示す。重合は溶媒を使わず反応を進め、最終重合器出口では転化率約80％に達する。第1重合器はジャケット付きの縦形攪拌槽、第2重合器と最終重合器は、横形攪拌槽を用いている。特に最終重合器は、ポリマー粘度が数千ポアズ以上と非常に高粘度になるため、日立製作所が開発しポリエステル、各種エンジニアリングプラスチックなどに豊富な実績をもつメガネ翼式高粘度液処理機(図3)を用いている。また、脱モノマー装置としては、本プロセス用に日立製作所で開発した特殊翼形状をもつ遠心薄膜蒸発機(図4)を採用している。高粘度域での重合熱の除去は、横形の重合器内で形成されるポリマー液表面に、スチレンモノマーを散布し、蒸発させることにより行なう。

転化率80％に達したポリマーは、脱モノマー装置内で脱揮処理を受け、出口部での残留スチレンモノマーを約500ppmまで低下し、製品となる。

更にコンピュータによる制御を組み込んでいるため、プラントのスタートアップ時間を最短にでき、また運転の安定化が図られる。

このような日立のプロセスは、従来法と比べた場合、次のような特徴がある。

- (1) 除熱能力が非常に大きいため、暴走反応のおそれがない。
- (2) 系内に溶媒が混入しないため、品質の向上が期待でき、また回収装置の削減による費用低減が図られる。
- (3) 脱モノマー性能が優れており、残留スチレンモノマーを500ppm以下にできる。

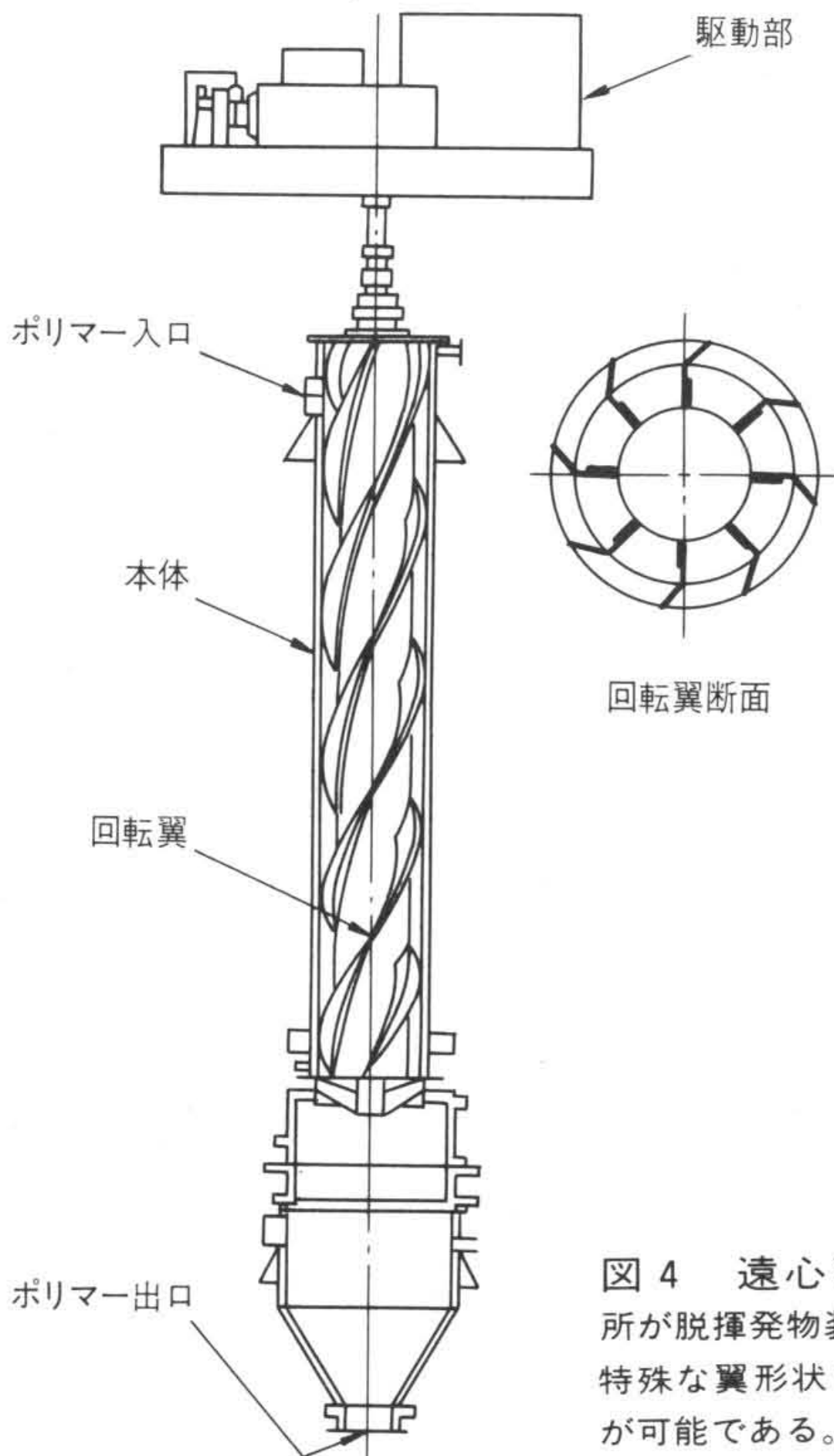


図4 遠心薄膜蒸発機 日立製作所が開発した装置で、特殊な翼形状をもち高粘度液からの脱揮が可能である。

- (4) コンピュータ制御を取り入れているため、定常運転までの時間が短く、また、安定した運転が可能となる。また更に、自動運転が可能でランニングコストの低減が図れる。

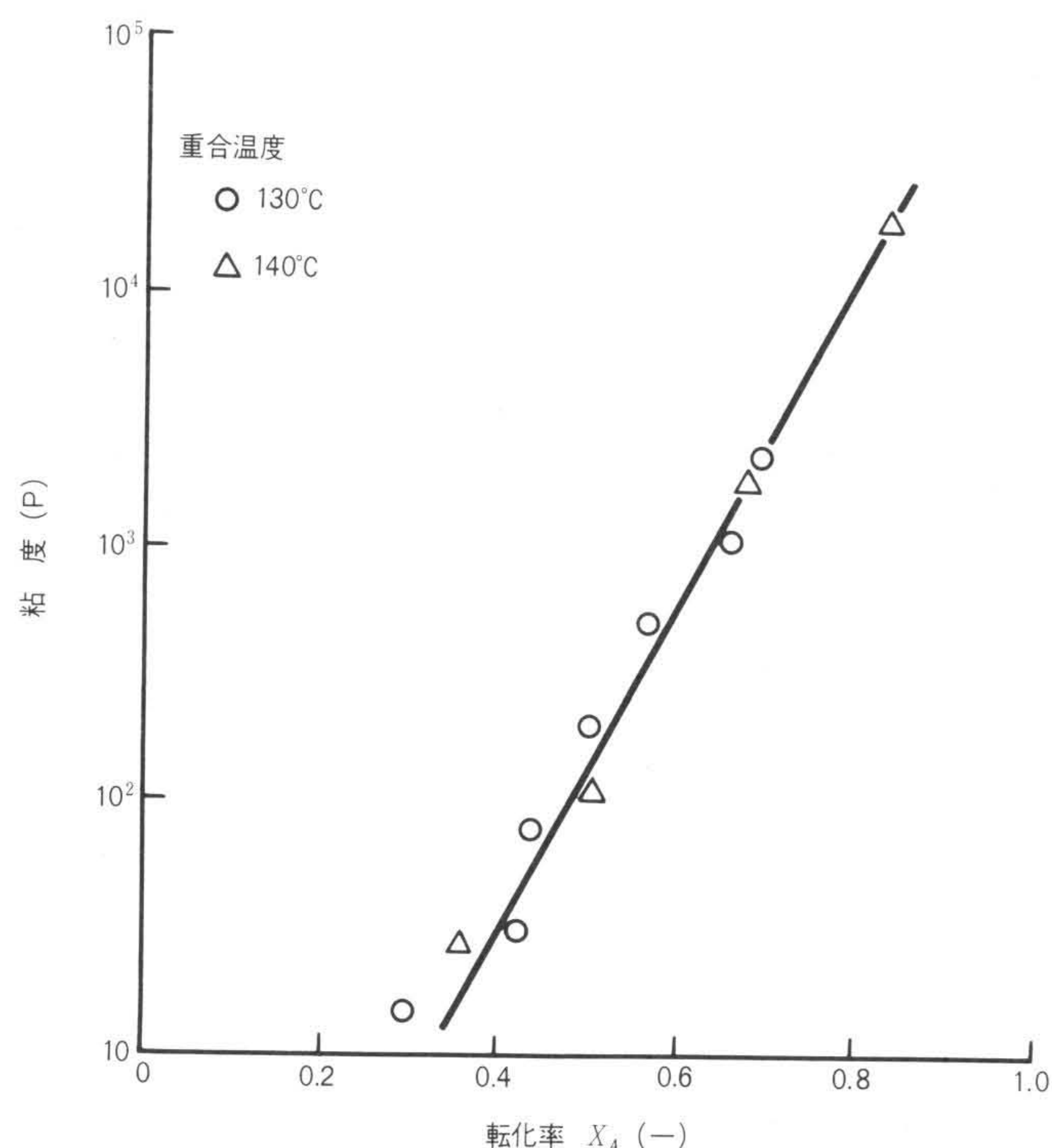


図5 転化率と粘度の関係 スチレンの転化率と粘度は、一定の関係があることが分かる。温度の影響については、今後更にデータを採取してゆく必要がある。

3 重合プロセス制御

スチレンの塊状重合で最も考慮しなければならない問題は、反応熱の除去である。反応の進行に伴い図5に示すように、反応液の粘度が急激に上昇するので、伝熱の非常に悪い条件下で、大量の反応熱を除去しなければならない。例えば、130～140℃で重合した場合、転化率が80%になると粘度は1万Pに達する。このような高粘度のポリマーから、重合反応熱及び攪拌熱を除去するには、従来のジャケットからの冷却では不十分である。

そこで日立プロセスでは、直接、ポリマーへスチレンモノマーを散布して蒸発させ、この蒸発潜熱によりポリマーを冷却する。

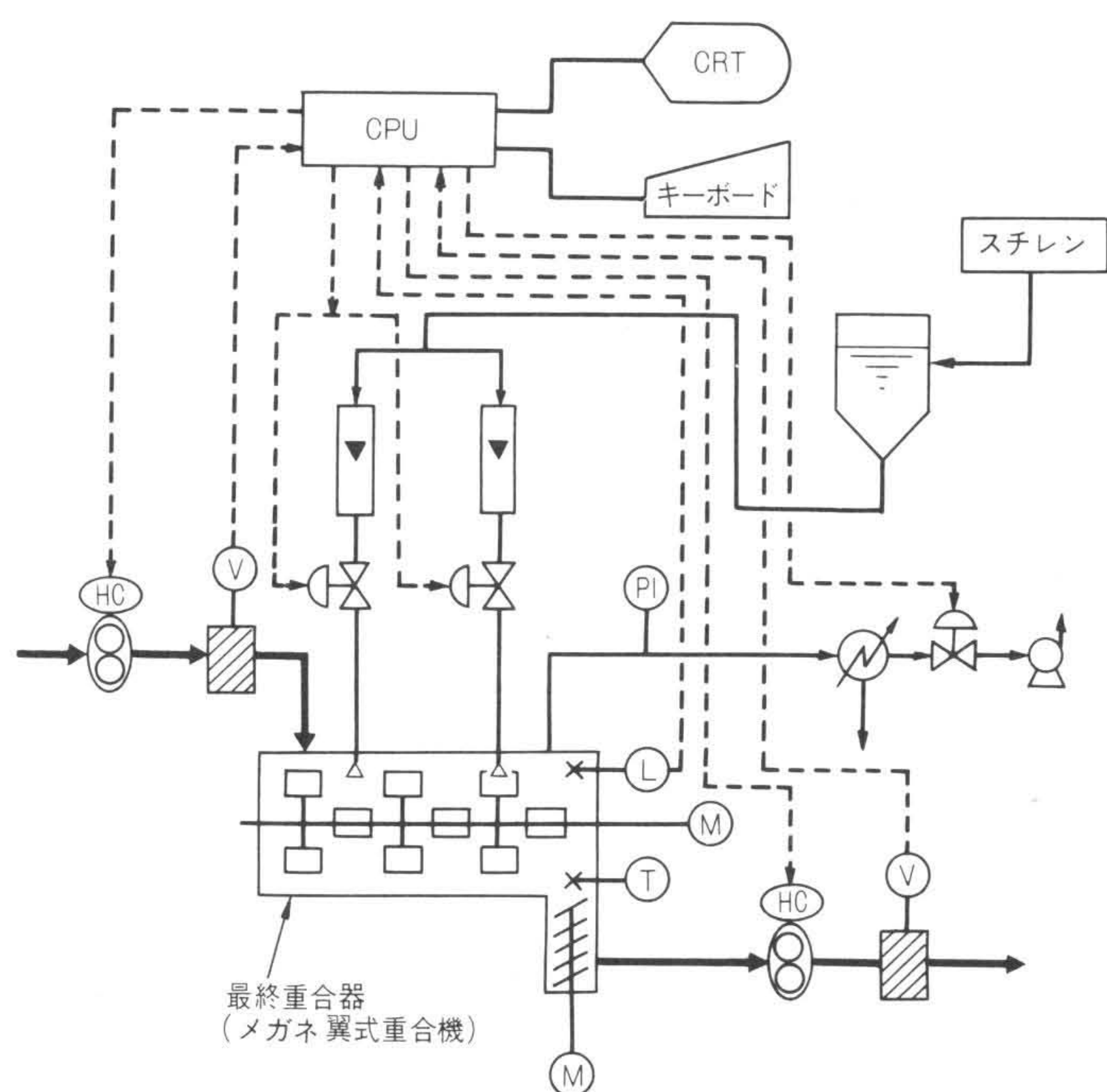
このような除熱を含め、ポリマーの反応条件(転化率及び重合温度)の制御をパイロットプラントでは図6に示すような制御系で行なった。CPU(Central Processor Unit)は、日立製作所製8ビットマイクロコンピュータ制御システム(形式:HD46800)とし、入出力装置として制御パネル、カラーグラフィックディスプレイ及びプリンタを備えている。図7に制御装置を示す。

ポリマー温度制御は、ポリマー温度に応じて、蒸発スチレンモノマーを凝縮させるラインの弁の開度を調整して本体内の圧力を変え、モノマーの蒸発量を変えて行なう。そして、このモノマー蒸発量に応じてモノマーの散布量を制御する。

また重合器出口の転化率は、重合器出口の粘度計で検知した粘度を転化率に換算し、所定値になるように重合器内のポリマーの滞留時間を調整して制御する。

4 スチレンの塊状重合実験

スチレンモノマー散布による系内温度制御を中心に、本システムの性能確認を行なった。



注:略語説明

CPU(Central Processor Unit), CRT(Cathode Ray Tube)

V(粘度計), T(温度計), L(液面計), HC(回転数制御ギヤポンプ)

図6 最終重合器周りの制御系 CPUは日立製作所製HD46800で構成し、転化率と反応温度を主体に制御している。



図7 スチレン塊状重合装置用制御装置 パイロットプラントに用いた制御盤であり、グラフィックパネル、グラフィックディスプレイ、プリンタなどで構成している。

実験条件は、

- (1) 生産量……………14kg/h
- (2) 反応液温度……145℃
- (3) 滞留時間……………3.4h

で、原料スチレンは市販のものを使用した。

プロセス制御の制御間隔は1分間とした。

スタートアップの方法は、モノマーを所定量張り込んだ後、加熱して所定の転化率まで回分状態で重合させ、その後連続に切り換える方法と、モノマーを連続供給しながら転化率を上げてゆく方法の二つがあるが、スタートアップの所要時間

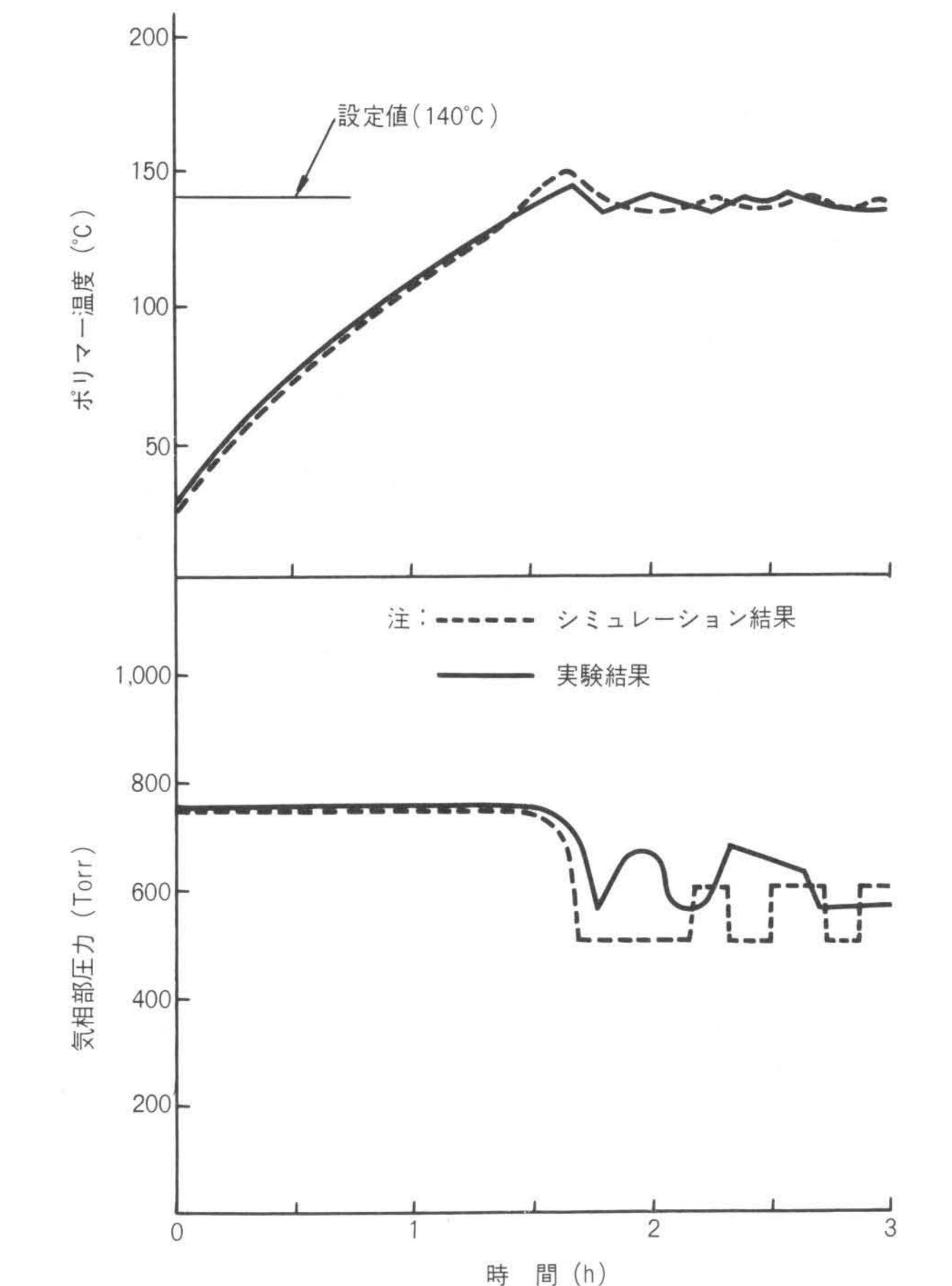


図 8 重合スタートアップ時の動特性 ポリマー温度は気相部の圧力を制御することにより、スタート後約1.5時間で定常になっている。

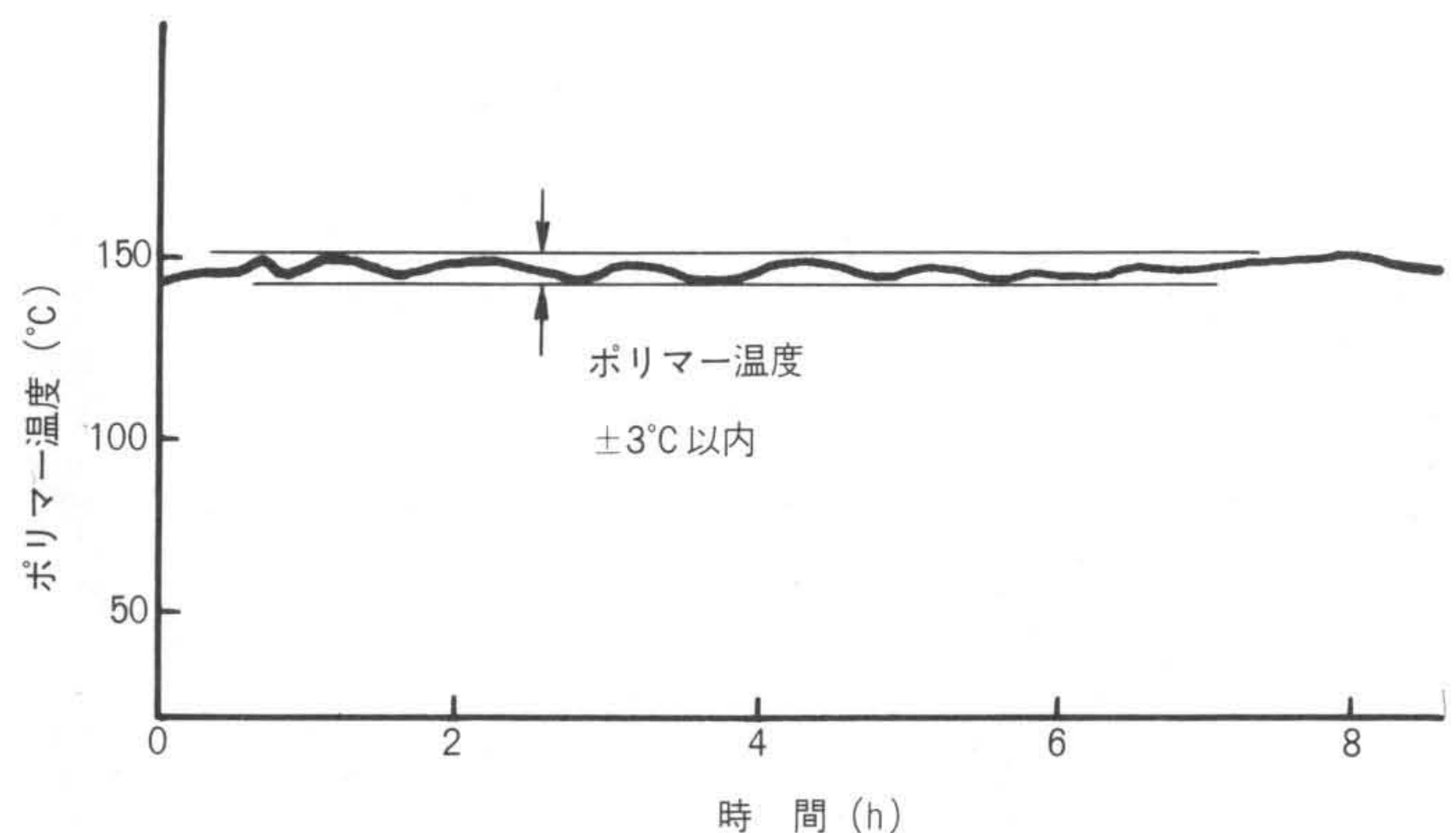


図 9 300kg/dパイロットプラント実験結果 ポリマー温度は±3°C以内に制御でき、優れた制御性を示している。

が短くできる前者の方法を採用した。

図 8 は、スタートアップ時のポリマー温度及び槽内気相部圧力についてのシミュレーション結果と実験結果の比較を示したものである。スチレンモノマーをジャケット加熱により昇温し、ポリマーが設定温度140°Cに達した時間から温度制御を開始し、転化率を増加させた場合のポリマー温度及び槽内気相部の圧力の変化を示したものである。

この結果、ポリマー温度は最大±5°C以内に制御され、ほぼ良好な制御性を示していることが分かる。また、シミュレーション結果ともほぼ一致した結果となっている。

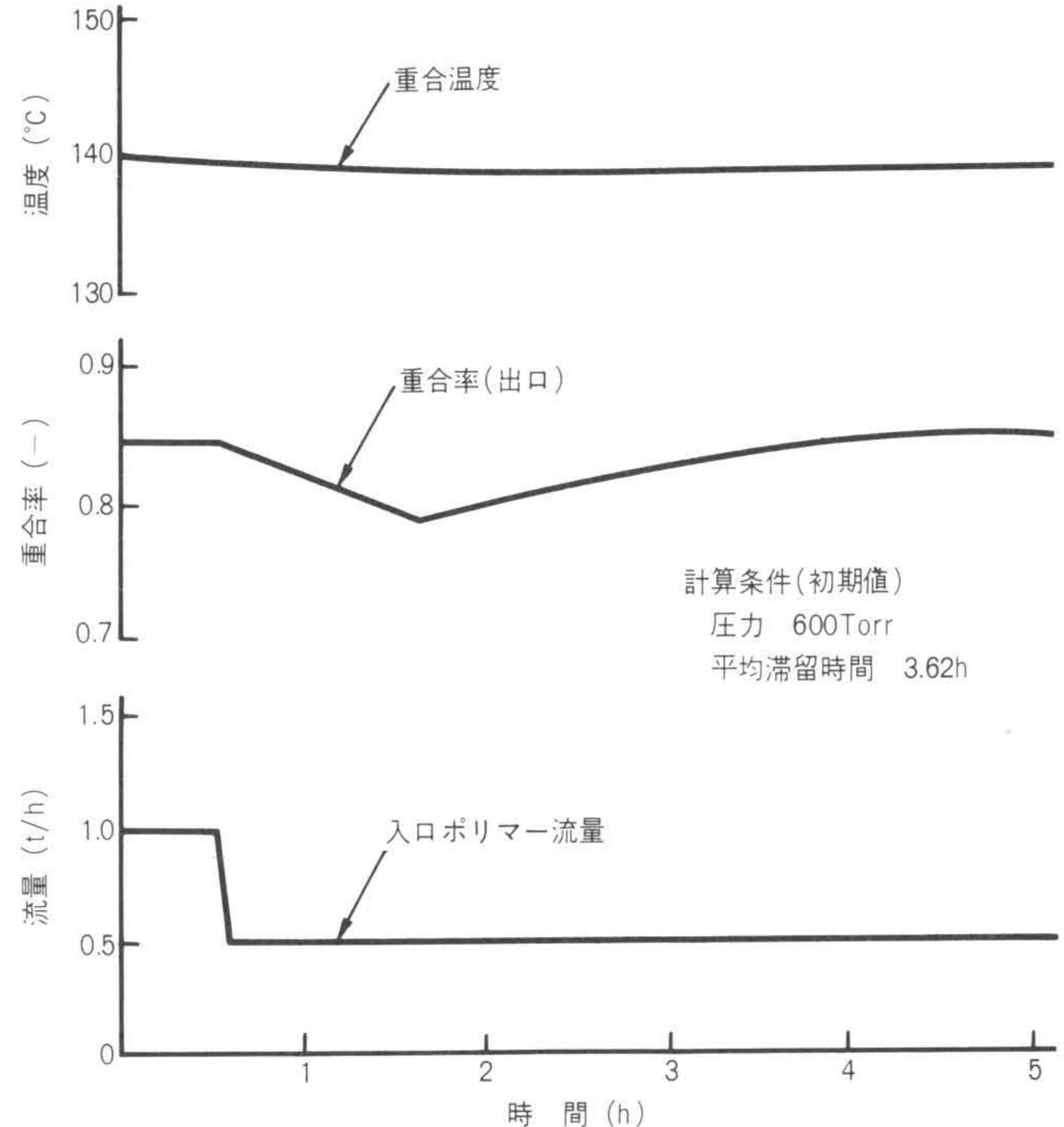


図10 ポリマー流量変更時の制御特性 パイロットプラントで妥当性を確認したシミュレーションプログラムにより計算したもので、流量を50%に変更しても短時間で安定状態になることが分かる。

図 9 は定常運転時のポリマー温度の変動を示したもので、設定値に対し±3°C以内に制御されていることが分かる。

重合物の分子量は数平均分子量で 13×10^3 、重量平均分子量で 23×10^3 であった。残留スチレンモノマー濃度は、300ppmと良好な結果を得た。

5 制御性の検討結果

実験結果との比較により、妥当性を確認したシミュレーションプログラムを用いて、制御性の検討を行なった。その一例を図10に示す。

図10は、生産量すなわち入口ポリマー流量を50%にステップ状に変化させたときの最終重合器の出口転化率と槽内温度を示したものである。出口ポリマー流量とポリマー温度の制御により、出口転化率を85%以上に増加させることなく、またポリマー温度を±1°C以内に制御できる。

6 結 言

日立のコンピュータ制御付スチレン塊状重合プロセスの概要と特徴、及び実験結果について述べた。

日立のプロセスは、(1)無溶媒であるため、品質の向上と設備費の低減が図れる、(2)脱モノマー性に優れている、(3)コンピュータ制御により、運転スタート時間の短縮と安定運転ができる、などの特長がある。

実験結果によれば、最終重合器出口での転化率80%、製品の残留スチレンモノマー量500ppm以下が達成でき、反応温度も±3°C以内に制御できた。

今後、他のスチレン系樹脂の反応シミュレーションについても検討してゆきたい。

参考文献

- 1) 高分子学会編：重合反応工学演習，162～192，培風館(昭49-10)