

高粘度用重合装置

Polymerization Reactors for High Viscous Materials

最近、エンジニアリングプラスチック需要の伸長が著しい。本プラスチックでは、従来の汎(はん)用プラスチックよりも高い機械的強度が必要とされるため、高分子量化が図られ、重合反応中のポリマー液粘度が5 kPa・sにも至る。

そこで日立製作所では、このたび5 kPa・sまでかくはん混合できる連続式および回分式の重合装置を開発した。

粘度が増すにつれて、かくはん力の及ばない構造部に処理液が滞留、付着し、かくはん特性の低下、ひいてはポリマーの品質に影響が出てくる。本重合装置は回転中心軸をなくし、曲面のかくはん翼部材を取り入れることによって上記問題を解決したものである。

木下高年* *Takatoshi Kinoshita*
井原一夫* *Kazuo Ihara*
中元英和** *Hidekazu Nakamoto*
西谷 悟*** *Satoru Nishitani*

1 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す。)などのポリエステル系繊維を、塊状重合法で製造する場合の処理液粘度は0.2~0.5 kPa・sの粘度範囲である。プロセスは一般的に固定品種の生産には連続式プロセスが用いられ、逆に製品の品種切替が多い運転には回分式プロセスが用いられている。PETに使われる重合装置は連続式では、眼鏡翼重合装置¹⁾などの横形二軸式の装置が使われている。眼鏡翼重合装置は、二つの回転中心軸に眼鏡のフレームと類似形状のかくはん翼が取り付けられているため、このように呼ばれている。また、回分式ではダブルヘリカルリボン翼、アンカー翼など全体にわたってかくはんできる翼を持つ²⁾立て形かくはん装置を使っていた。

近年、エンジニアリングプラスチック需要の伸長が著しく、生産量は年15%の割合で増加している。

エンジニアリングプラスチックの特徴は、まず第一にPETなどの汎(はん)用プラスチックに比べ高い機械的強度が要求される。そのためポリマーの高分子量化が図られ、塊状重合法で製造する場合には処理液粘度も高くなる。エンジニアリングプラスチックでは処理液粘度が5 kPa・sにも及ぶものもある。

このような粘度域の処理液を上記の従来装置でかくはんし重合させるとかくはん力の及ばない、しかもセルフクリーニングできない構造部分(例えば、回転中心軸やかくはん翼表面の一部)に処理液が滞留、付着してかくはんの混合特性が

低下する。その結果、品質の指標となる重合度の分布が分散し、品質の低下や処理時間の長期化による生産性の低下を招く。

上記の問題を解決するため、回転中心軸をなくし、しかも棒形状でかくはん翼を形成した格子翼重合装置を開発した。連続式は横形二軸式の格子翼、回分式は上下方向の流れを誘発するねじり格子翼を持つ立て形一軸式とした。

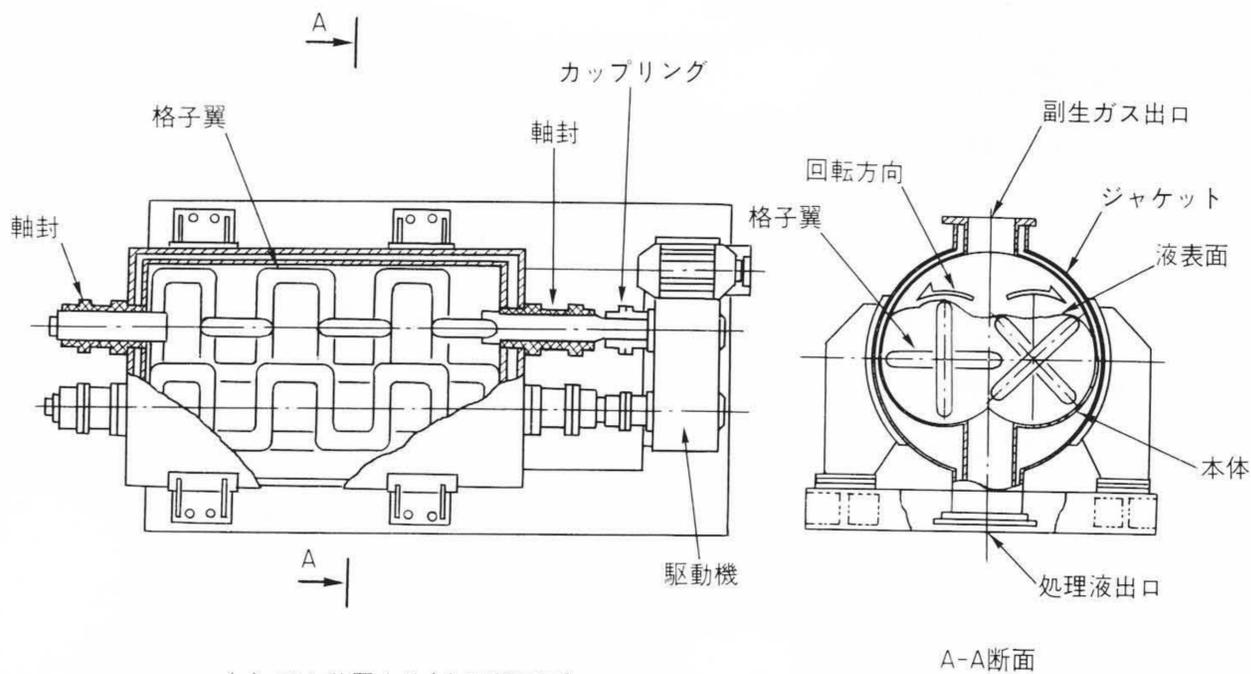
本稿は、上記高粘度用重合装置の製品について述べる。

2 連続式格子翼重合装置

2.1 重合装置の構造

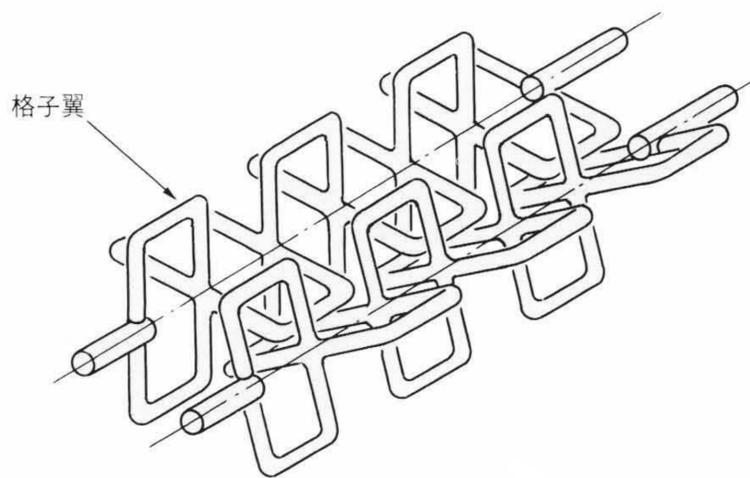
重合装置の構造を図1に示す。本装置は横置きハート形断面の筒状容器内に、同図(b)に示す棒で形成された格子状の枠を、長手方向に90度の位相差で複数連ねたかくはん回転体を、同図に示す位置関係で水平に二つ並べたものである。二つのかくはん回転体は、おのおの矢印で示すように同じ回転数で互いに反対方向に回る。回転数は処理液粘度によって異なるが、通常50 r/min以下である。処理液は本体の左側下部から流入し、重合反応が進むにつれて粘度が上昇しながら右側へ移動し、本体右側下部から流出する。重合装置本体の周りにジャケットがあり、ジャケット内を流れる加熱媒体で処理液を加熱する。装置内の運転温度は、プラスチックの種類によって異なり約250~350℃である。また、運転圧力は約60~270 Paの範囲である。かくはん翼上面で形成される気液界面

* 日立製作所 笠戸工場 ** 日立製作所 機械研究所 *** 日立製作所 電機システム事業本部



(a) 重合装置本体(水平断面図)

A-A断面



(b) かくはん翼の構造

図1 連続式格子翼重合装置 棒状の格子枠をかくはん翼とし、回転中心軸のないのが特徴の横形二軸重合装置である。

から反応によって発生する副生物を気化させ、本体上部の真空抽気ラインから排出する。本体を貫通するかくはん軸部では、本体内側と大気側をシールするためメカニカルシールの軸封装置を用いる。

連続式重合装置としての重要なポイントは、かくはんのデッドゾーンがなく、長手方向の流れが押し出し流れとなること、高粘度液を安定した量で排出できること、縮重合系ポリマーでは気液界面積が広いことである。本稿では以下、混合、動力特性について詳細に説明する。

2.2 諸特性

2.2.1 混合特性

連続式重合装置での処理液の流れの状態は、処理液が反応装置内に滞留する時間の分布に影響を与え、この分布が反応装置内で起こる重合反応の反応率(重合度)を支配することになる。理想的な流れの状態というのは、処理液のすべての微小部分が同方向に同速度で移動している状態で、処理液があたかもピストンで押し出されているような流れである。また上記微小部分が完全に混合され、濃度が半径方向に対して同じになっていることである。実装置の流れの状態は理想流れ

のような極限状態ではなく、理想状態よりも隔たりに持っている。この隔たりが大きくなるほど、重合反応製品で品質の分散が大きくなっていく。

理想状態との隔たりを定量的に表現するため、装置内を流れる液体の微小部分の滞留時間分布を追跡する。装置入口側にトレーサを注入し、装置出口側でトレーサ濃度の時間的変化を調べる。高粘度液に水飴(あめ)を用いて混合特性のテストを行っている状況を図2に示す。流れのモデルとして完全混合槽モデルを用い、滞留時間とトレーサ濃度の無次元値の関係を求め、理想流れの完全混合槽数と比較し、その装置が何段の完全混合槽に相当するかを求める³⁾。従来の眼鏡翼重合装置と格子翼重合装置の混合特性を比較したデータを図3に示す。

図3で、

t_0 : 入口から出口までの滞留時間 (min)

t : トレーサ投入後サンプリングまでの経過時間 (min)

C_0 : 入口から出口までの液容積に対する投入されたトレーサの濃度 (-)

C : サンプル中のトレーサ濃度 (-)

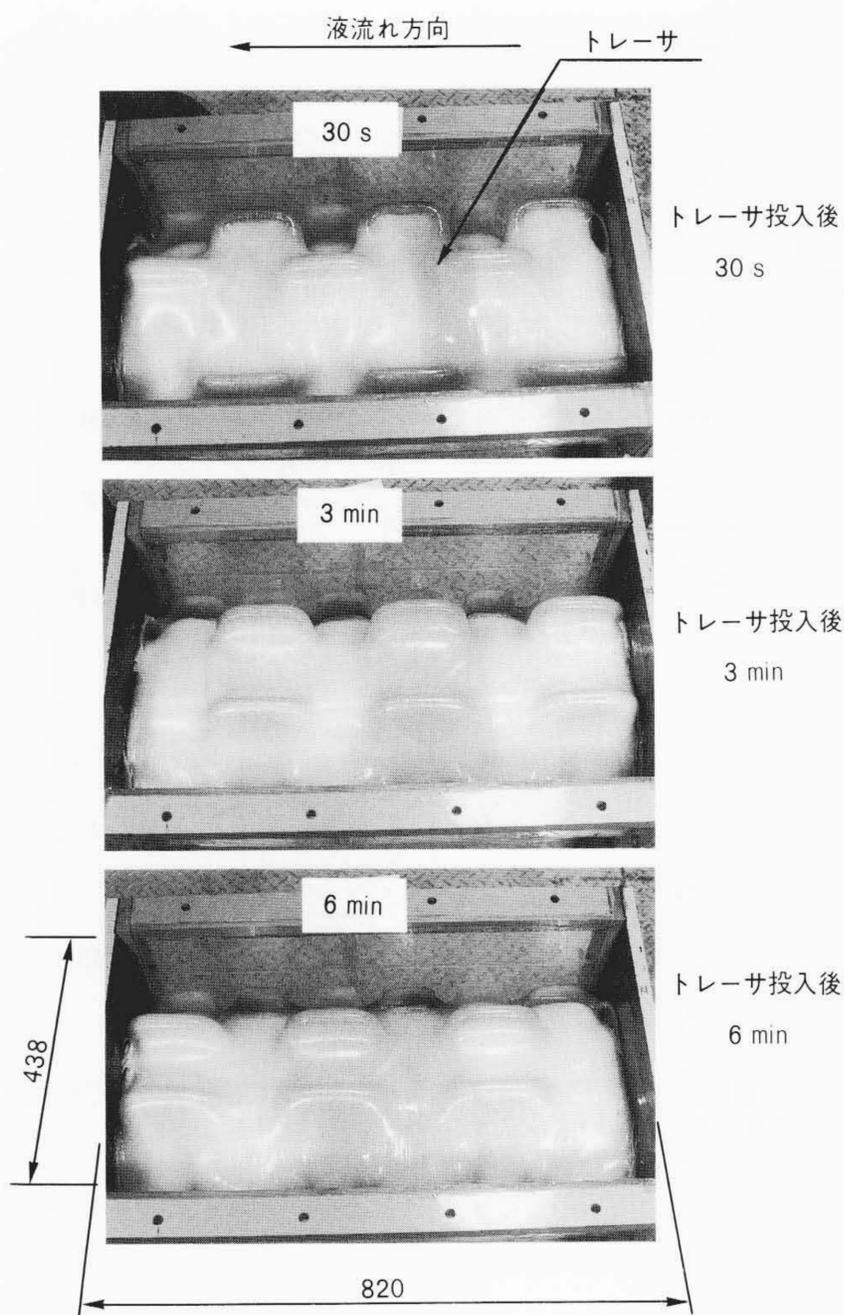


図2 混合のテスト状況(格子翼重合装置) 押し出し流れて右から左へ移行していることがわかる。

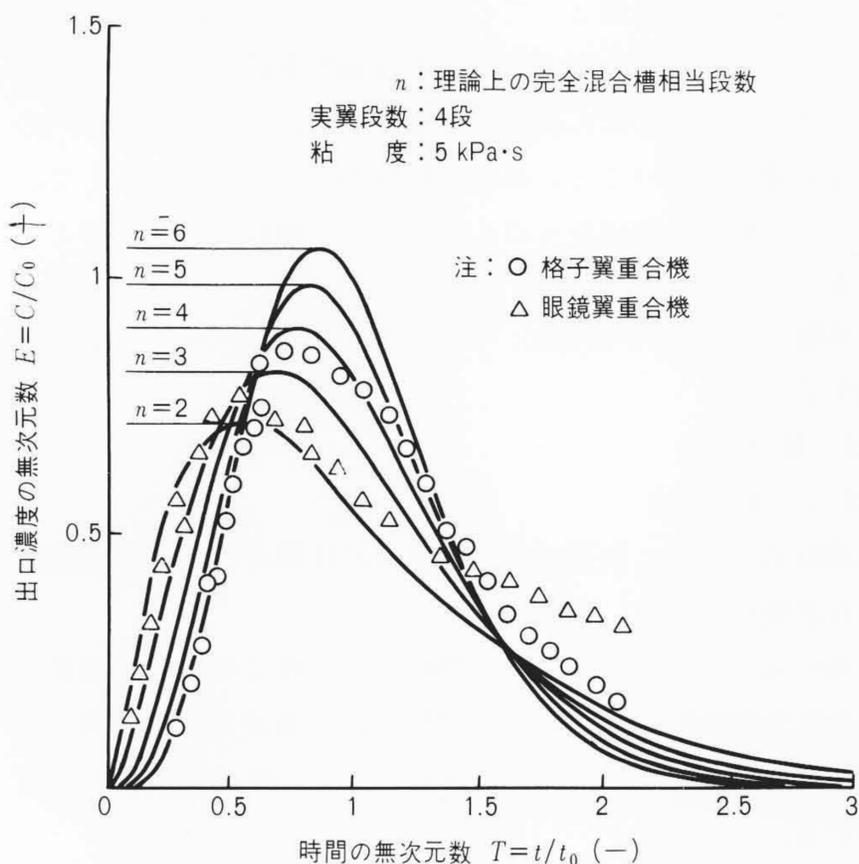


図3 混合特性の比較 一つの連続装置が何段の完全混合槽に相当するかを調べるため、解析値と実験値を比較したデータである。

実線が理論計算値であり、○印が格子翼重合装置の、△印が眼鏡翼重合装置の実験値である。実験データで形成される曲線と合った理論曲線の n の値が大きいほど、押し出し流れ性に優れている。格子翼重合装置の場合、実翼段数は4段で、実験値は $n=4$ の理論値の曲線に相当していることから、翼1段が完全混合槽1槽に相当する。一方、眼鏡翼重合装置については $n \approx 2.5$ となり、翼1段当たり完全混合槽が $2.5/4$ 槽に相当し、格子翼重合装置のほうが $5 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ の粘度域では優れているのがわかる。また、眼鏡翼重合装置の実験データで、曲線の後半、理論値との差が広がっていく現象はかくはんのデッドゾーンが存在し、一部の処理液が滞留していることを意味している。かくはんのデッドゾーンとは、上記で説明したように回転中心軸表面の一部、翼先端にあるかき取り板の裏側の部分である。これらの部分に処理液の粘度が増してくると、処理液が流動せず滞留しやすくなる。

格子翼重合装置は回転中心軸がなく、翼構造も平板状でなく棒形状の部材で構成しているために、かくはんのデッドゾーンが相対的に少ないので、従来装置に比べ混合特性に優れているものと考えられる。

2.2.2 動力特性

かくはん機的设计では、かくはん時の動力の把握が重要である。動力計算式は次の(1)式によって求められる。

$$P = \frac{\rho n^3 d^5}{102g} \cdot Np \cdot m \dots\dots\dots(1)$$

- ここに P : かくはん動力 (kW)
- ρ : 液密度 (kg/m^3)
- n : かくはん回転数 (r/min)
- d : 翼径 (m)
- g : 重力加速度 (m/s^2) = 9.8
- Np : 動力数 (-)
- m : 羽根枚数 (-)

動力数 Np は層流域では圧力場と重力場の流れが支配するため、(2)式で表される。

$$Np = \alpha \cdot (Rem)^A \cdot (Fr)^B \dots\dots\dots(2)$$

ここに Rem : かくはんのレイノルズ数 (-) = $\frac{\rho n d^2}{\mu}$

$$Fr : \text{フルード数} (-) = \frac{dn^2}{g}$$

α, A, B : 定数 (-)

ここで、 α, A, B の値はかくはん翼の形状によって異なり、実験で求められる値である。

格子翼と眼鏡翼について、処理液の粘度と動力数の関係を図4に示す。

双方の重合装置ともかくはん翼と本体の間のすきま寸法は同じで、本体の大きさによって異なるが $5 \sim 20 \text{ mm}$ の範囲である。実験結果によれば、このすきまで処理液に与えるせん

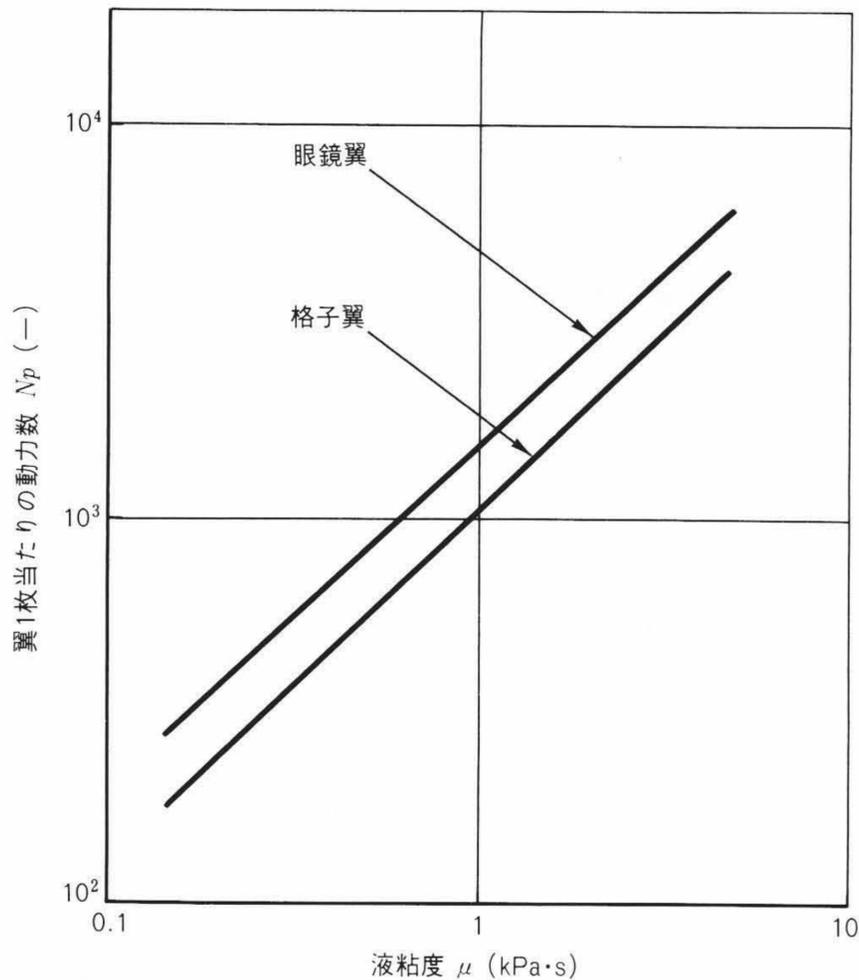


図4 動力特性の比較 格子翼は眼鏡翼よりも翼1段当たりの動力は少ない。

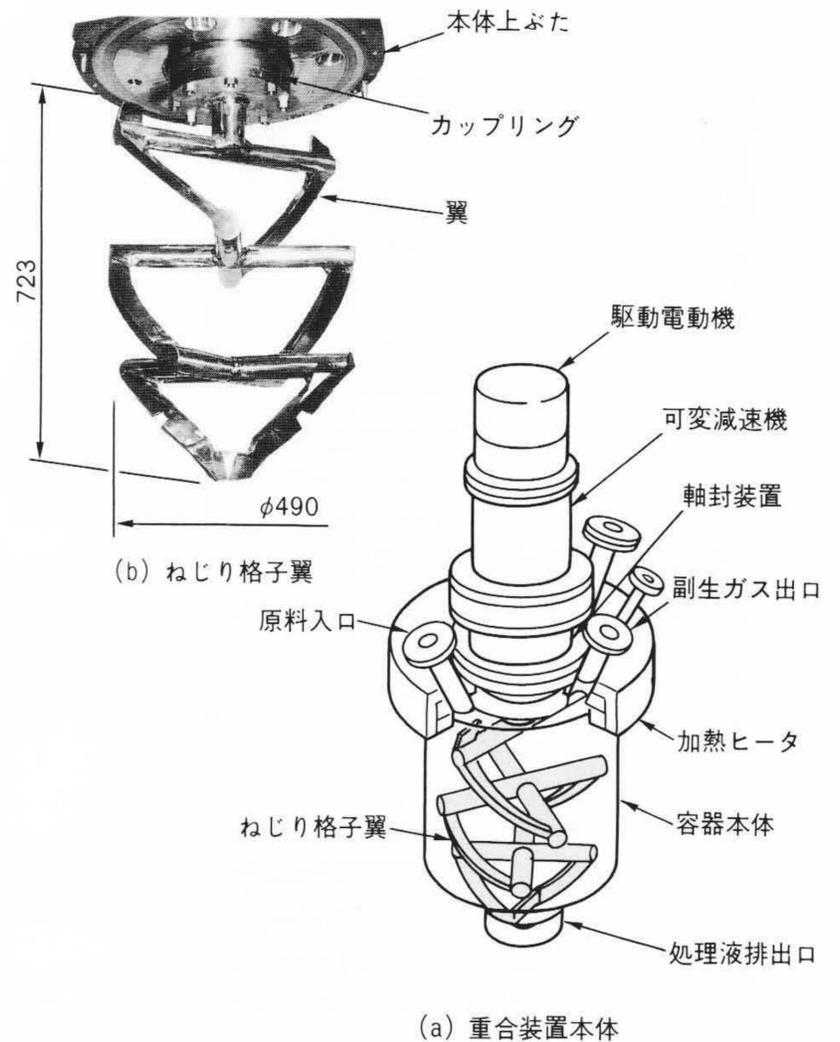


図5 回分式ねじり格子翼重合装置 連続式の格子翼の構造を生かしたねじり格子翼重合装置を示す。

断力が装置全体で消費される動力の約8割を占める。残りの動力はその他翼表面上のせん断場で消費されている。格子翼重合装置よりも眼鏡翼重合装置のほうが動力数の大きい理由として、眼鏡翼は平板形状で処理液の浸っている翼表面積が大きく、翼表面上でのせん断場が広いいため動力が余分に消費されるものと推定する。

実験結果をまとめると、処理液の粘度が1～5 kPa·sの範囲になると、格子翼重合機のほうが消費動力の少ない状態で優れた混合特性を持つことがわかる。

3 回分式ねじり格子翼重合装置

3.1 重合装置の構造

重合装置の構造図を図5に示す。回分式の場合には低粘度の原料を容器本体に投入し、本体の周囲から加熱し、容器内の圧力を大気圧から約0.1 kPa以下までの高真空状態へ変化させながら重合反応させる。反応の進行とともに処理液の粘度が上昇し、所定の粘度になったところで容器外へ排出する。排出性を考慮し、装置は一般的に同図に示す立て形の構造となる。容器本体下部は、高粘度液の排出を容易にするため逆円すい状になっている。容器本体の上部にかくはん翼を回転させるための可変減速機や駆動電動機を置く。

かくはん翼の外観を図5(b)に示す。図1(b)に示す連続式の格子翼の一つを立てに置き、約45度ねじりを与えた構造に類似している。翼は本体内面の周囲に配列され、本体内面とわ

ずかなすきまを保持して本体内壁を搔(か)き取りながら回転する。処理液はかくはん翼上部の中央から鉛直下方に降下し、底部から外周部の翼によって、本体内壁に沿って旋回しながら上昇して槽内を循環する。

回分式の重合装置としての重要なポイントは、かくはんのデッドゾーンがなく、上下方向の流動性を持たせ均一混合となるまでの総かくはん回数が少ないこと、排出後の本体内の液残存量が少ないこと、処理液粘度の上昇変化に追従して、かくはん動力またはかくはんトルクが一様に変化することである。

本稿では2.2節と同様に、混合、動力特性について詳細に説明する。

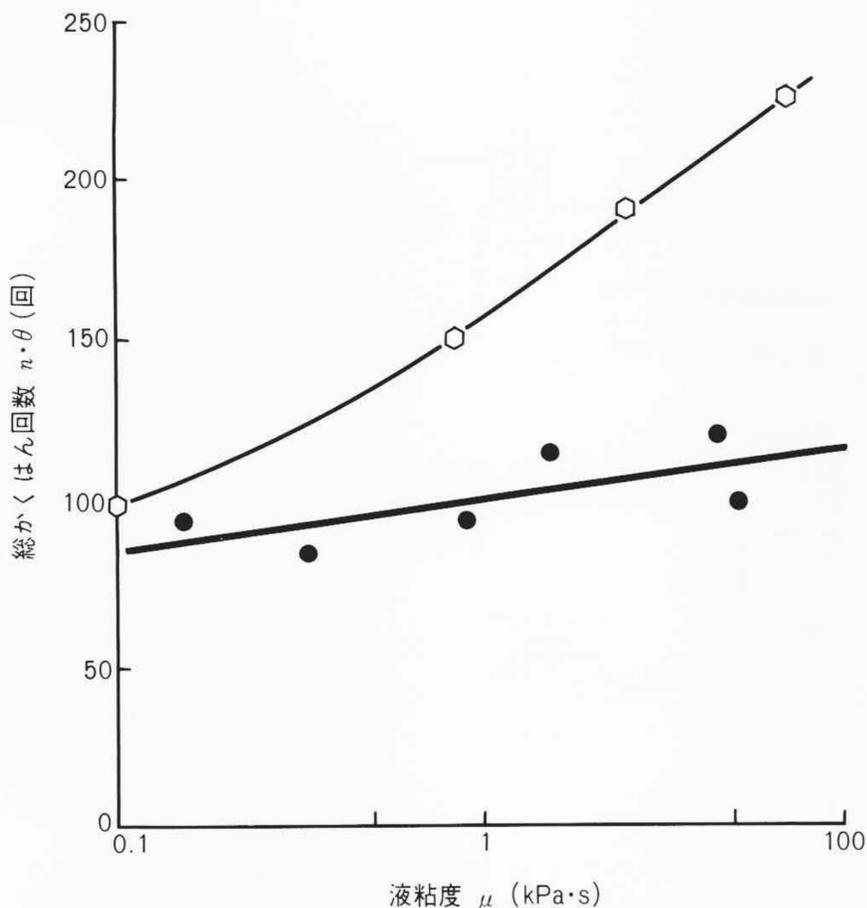
3.2 諸特性

3.2.1 混合特性

回分式かくはん装置では、できるだけ早く均一混合状態にする必要がある。

回分式かくはん装置の混合特性は、一般に均一混合状態となるまでの総かくはん回数で評価する²⁾。測定方法は槽内にトレーサを入れ、かくはん開始からのトレーサの濃度変化を追跡する。

従来翼(ダブルヘリカルリボン翼)と、ねじり格子翼の混合特性の比較を図6に示す。横軸は処理液粘度を、縦軸はかく



注：略語説明など
● ねじり格子翼, ○ ダブルヘリカルリボン翼(従来翼)
n: かくはん回転数 (r/min), θ: かくはん時間 (min)

図6 混合特性の比較 粘度が高くなるにつれて、ねじり格子翼のほうがはっきり優る傾向にある。

はん回転数 n とかくはん開始から均一混合状態に至るまでのかくはん時間 θ との積で、総かくはん回数を示す。 $n \cdot \theta$ の値が小さいほど早く完全混合状態になることを意味する。従来翼の $n \cdot \theta$ の値は、ねじり格子翼に比べ粘度の影響が著しく、粘度 $3 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ のときの $n \cdot \theta$ の値は、 $0.1 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ の $n \cdot \theta$ の値の約 2 倍である。一方、ねじり格子翼は同図に示す粘度範囲にわたって、 $n \cdot \theta = 100$ 前後で粘度の影響は少ない。このことから、粘度が増加するにつれて従来翼よりもねじり格子翼の優位性が増すことがわかる。また、 $0.1 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ の低粘度でも従来翼とほぼ同一性能で、粘度の広範囲にわたって適用できるものとする。

3.2.2 動力特性

立て形のかくはん機でも層流域でのかくはん動力は前記の(1)式で、動力数は(2)式で求められる。従来翼とねじり格子翼の動力特性の比較を図7に示す。実験によればフルード数の影響はなく、(2)式の B は 1 となるためかくはんレイノルズ数と動力数の関係で整理できる。同図に示すように両者の関係は右下がりの直線となり、直線のこう配はほぼ -1 になる。したがって、 Np と Rem の関係は、

$$Np = \beta \cdot (Rem)^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

となる。なお、 β は処理液の張り込み高さ、翼の巻きピッチなどの関数となる。

理想的なかくはん装置は、少ない消費動力で、短時間に均

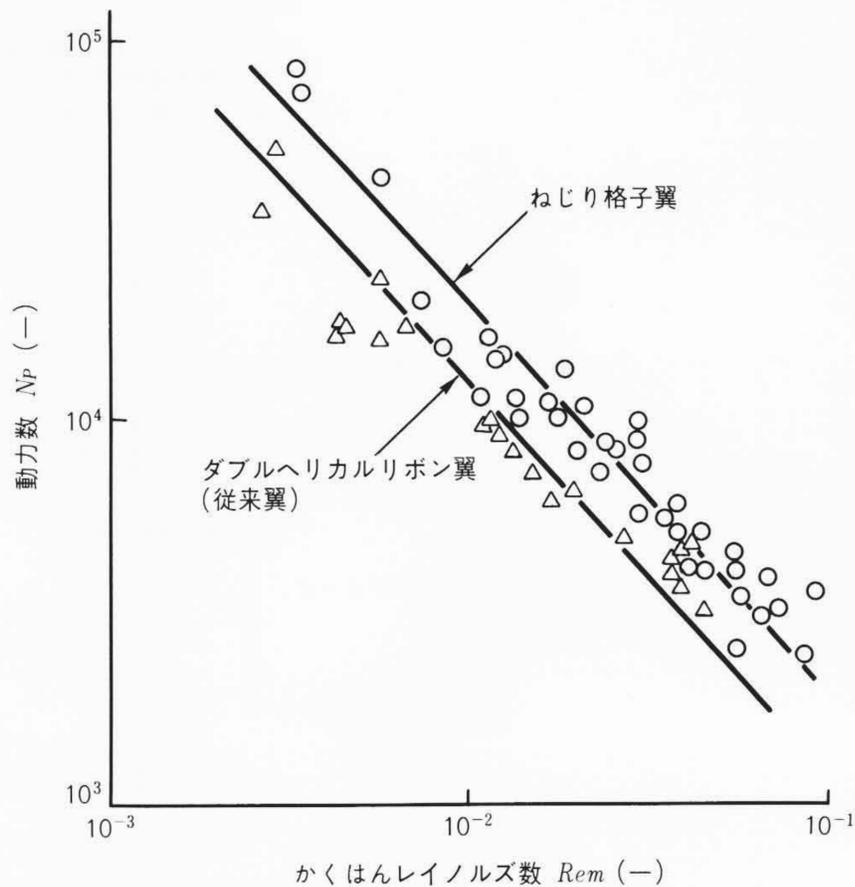


図7 動力特性の比較 従来翼とねじり格子翼の消費動力比較を、動力数で比較したものである。

一混合できることである。したがって、総かくはん回数 $n \cdot \theta$ と動力数 Np の積が小さいほど、より優れたかくはん装置と言える。液粘度 $\mu = 5 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ 、液密度 $\rho = 1,380 \text{ kg/m}^3$ 、かくはん回転数 $n = 10 \text{ r/min}$ の条件で、同じ翼径 $d = 0.38 \text{ m}$ のダブルヘリカルリボン翼とねじり格子翼の $n \cdot \theta \cdot Np$ を図7、8を用いて比較すると Rem 数は、

$$Rem = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1,380 \times (10/60) \times (0.38)^2}{5,000} = 6.64 \times 10^{-3} (-)$$

となり、前者の翼の $(n \cdot \theta) \cdot Np$ の値は $(210) \times 1.8 \times 10^4 = 3.78 \times 10^6$ で、後者の翼は $(110) \times 2.8 \times 10^4 = 3.08 \times 10^6$ となりねじり格子翼のほうが約 20% 優れている。

4 実液実験設備と実験結果の一例

重合装置の反応特性を把握するため、実液実験装置を製作して重合反応テストを行った。以下、設備内容とテスト結果について概略説明する。

連続式格子翼重合装置の実験設備のフローを図8に示す。粒子状の中間重合体原料をチップフィーダで連続的に送り、押出機で熔融して重合機へ供給する。高温、高真空下の重合機内で重合反応が促進し、原料をさらに高分子量化させた後抜出機で系外へ排出し、重合体をペレット状に再固化して取り出す。重合反応の副生成物は重合機上部から蒸気として排出される。実液実験結果の一例を図9に示す。本実験は格子翼重合装置を使って、エンジニアリングプラスチックの重合

設備の仕様

処 理 量 : Max. 24 kg/h
 重合機張込み量 : 6 l
 運 転 温 度 : Max. 340℃

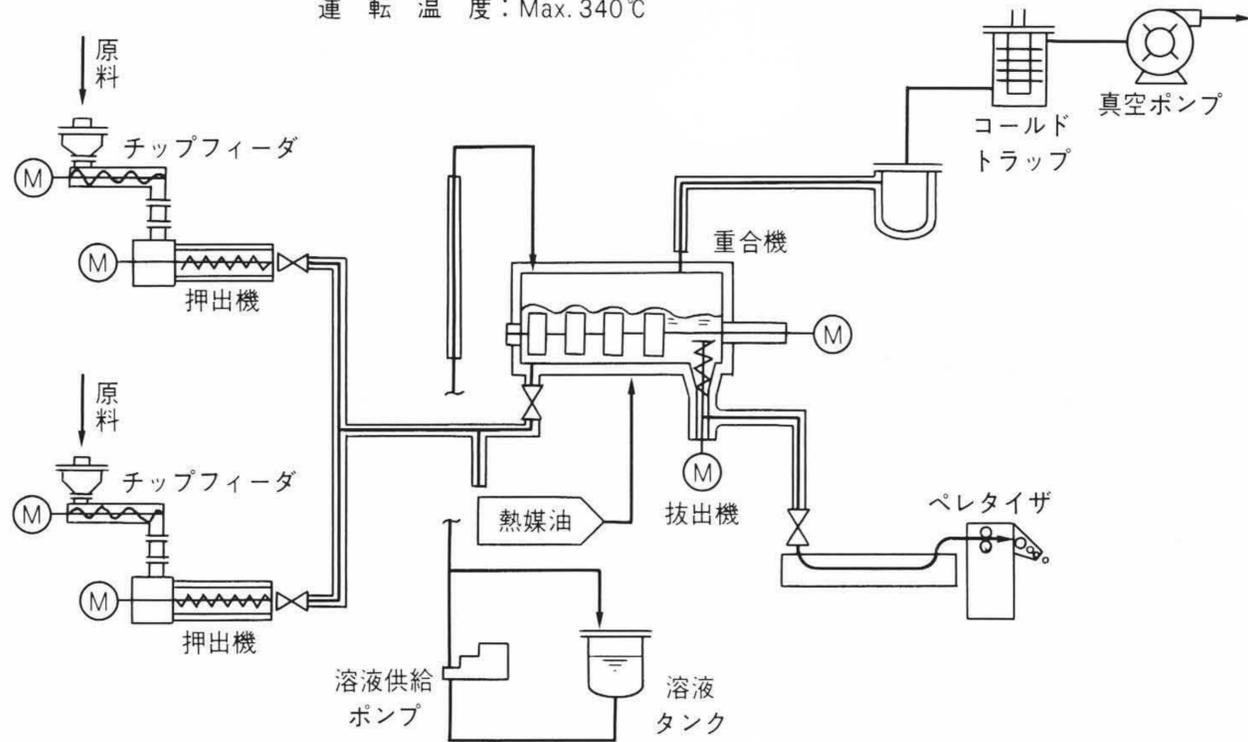


図8 連続式実液実験設備のフロー(格子翼重合装置) 格子翼重合装置を搭載した実液実験設備のフローである。

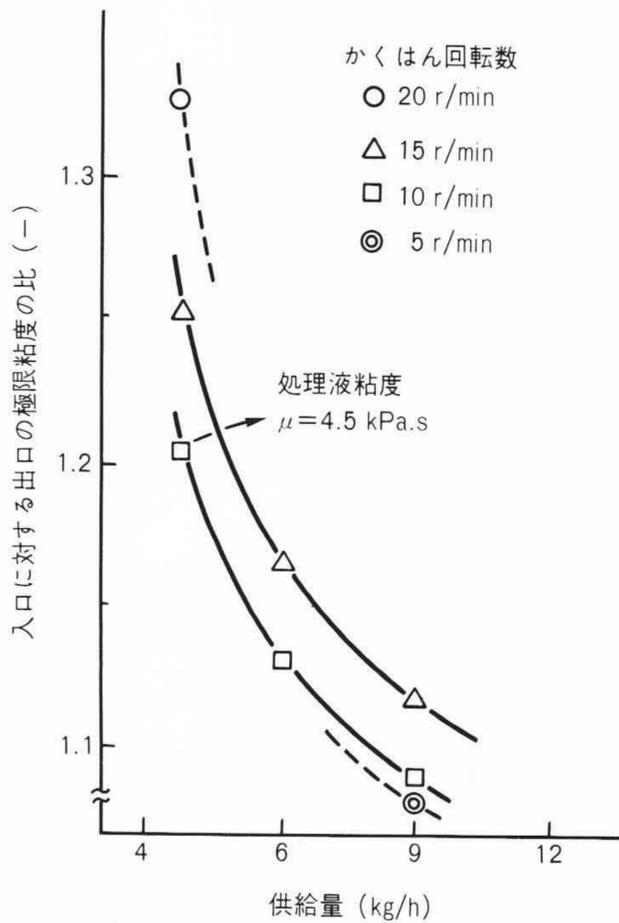
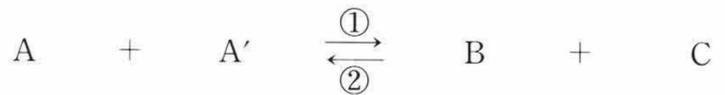


図9 実液実験データ 連続式格子翼重合装置を用いた重合反応テストで反応促進度を示すデータである。

原料の供給量が増えると、重合機内の滞留時間が減少し反応促進度は小さくなる。このプラスチックの縮重合反応は、下記に示すように可逆反応である。



(低分子量体) (低分子量体) (高分子量体) (反応副生成物)

反応副生成物Cを重合機系外へ追い出すことによって、①の反応が促進される。同図のデータで、重合機の回転数が増えるほど反応促進度が増えるのは、かくはんによって気液界面での表面更新回数が増え、液中に存在していた反応副生成物が気液界面上で気化して系外へ排出されやすくなり、①の反応が助長されるからである。

回分式ねじり格子翼重合装置の実液実験設備のフローを図10に示す。本設備は予備重合機と本重合機(ねじり格子翼重合装置)とをシリーズに設けている。予備重合機に原料を仕込み約1 Pa·sまで予備重合させる。かくはん翼には低粘度域でよく使われるパドル翼を用いている。反応副生成物は重合機から蒸気として排出され、コンデンサで凝縮される。予備重合完了後処理液を本重合機に移し、かくはん処理する。重合反応が進むにつれて、処理液が高分子量化するとともに液粘度が高くなる。処理液が規定の重合度になったところでかくはんを止め、押出翼付き吐出し弁を介して重合物を系外に取り出す。反応副生成物は、予備重合機と同じようにして系外へ排出される。本重合機では処理液の粘度変化に対応させて、かくはん回転数を変えて運転する。

実液実験結果の一例を図11に示す。本実験はジメチルテレ

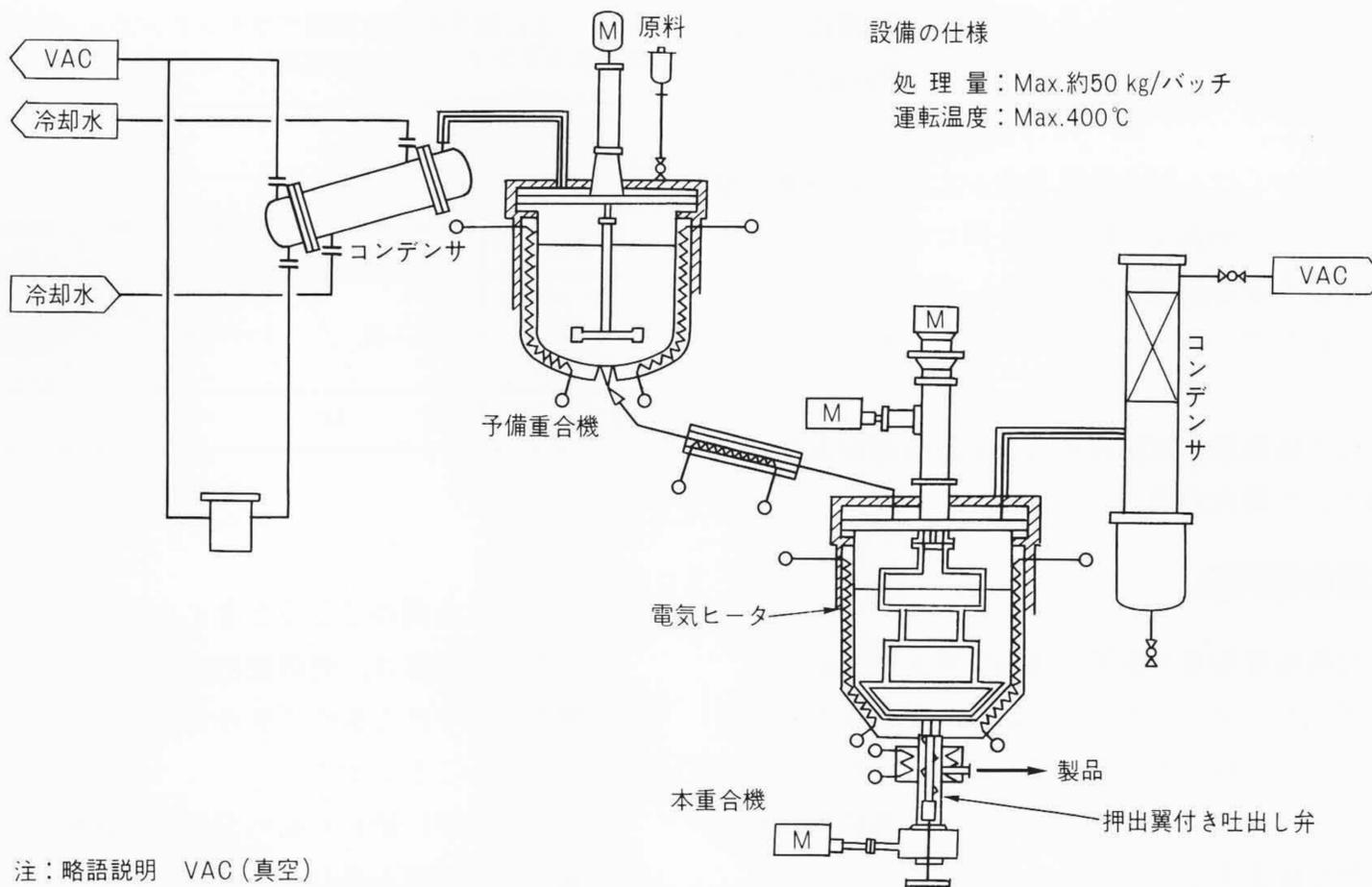


図10 回分式実液実験設備のフロー(ねじり格子翼重合装置) ねじり格子翼重合装置を搭載した実液実験設備のフローである。

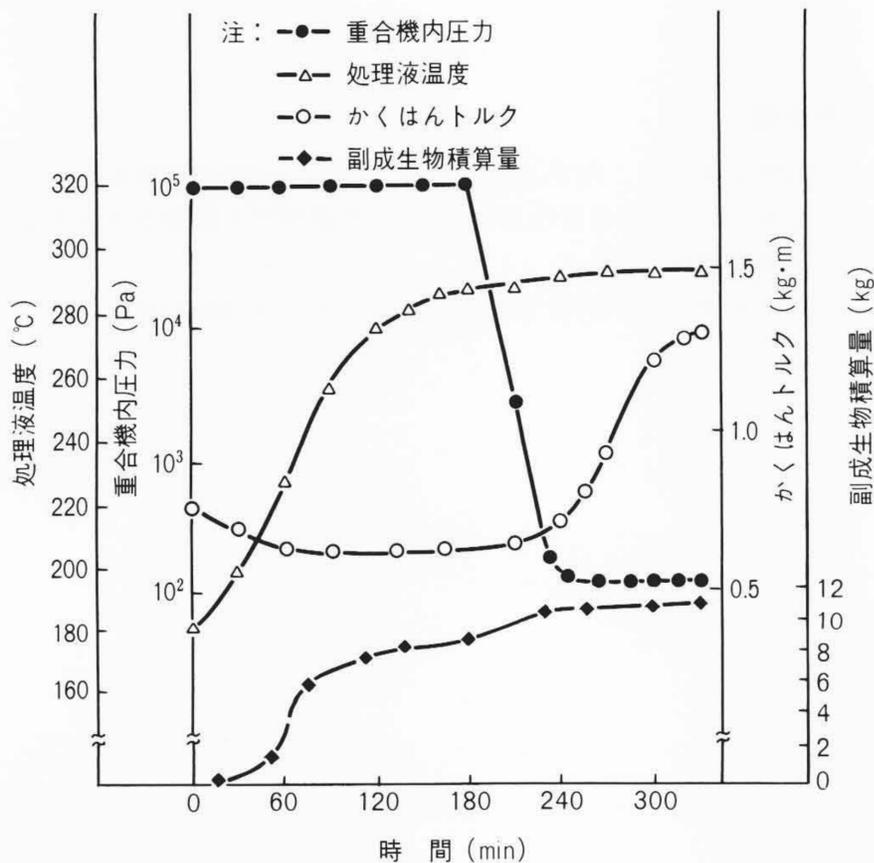
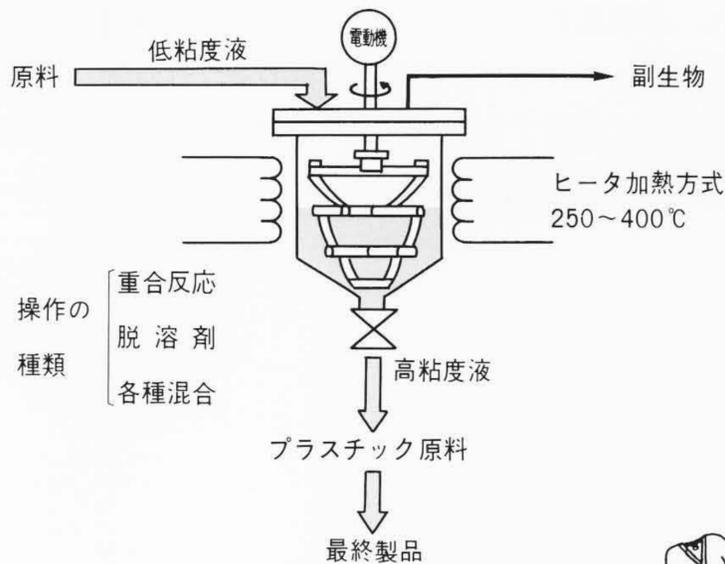


図11 実液実験データ ねじり格子翼重合装置を用いて、PET重合反応テストの運転データである。

フタレートとエチレングリコールを原料として、PETの重合反応テストを行ったものである。同図は本重合機での操作圧力、液温度、かくはんトルク、副成生物積算量の経時変化を示す。反応終了前かくはんトルクが上昇しているのは、高分子量化に伴って液粘度が高くなっていることを示す。得られ

適用分野

- (1) 重合反応によるプラスチック原料の生産に。
- (2) 各種高粘度液のかくはんに。



プラスチック原料の種類

- (1) ポリエステル系
 - PET
 - ポリアリレート
 - ポリブチレンテレフタレート
 - ポリカーボネート
- (2) ポリアミド系
 - ナイロン12, 66, 6ほか
- (3) エポキシ, フェノキシ系樹脂
- (4) その他樹脂
 - 液晶ポリマー
 - 改質PET
 - その他共重合物



注：略語説明
 PET (ポリエチレンテレフタレート)

例：パーソナルコンピュータのケース

図12 高粘度用重合装置の適用分野 高粘度用重合装置が適用される分野を示す。

た重合物(PETポリマー)を分析した結果、極限粘度は0.99、平均重合度185、熔融粘度に換算すると約1.8 kPa・sになっていることがわかった。

高粘度状態でのかくはんで、滑り現象が生じ混合が悪くなると同図に示すトルク曲線で、粘度の上昇に伴ってトルク上昇度が極端に小さくなる変曲点ができる。本テストではこのような現象がみられず、かくはんが良好に行われていると考える。

なお、これらの実験設備は顧客からの実験依頼があれば利用できる設備として現在活用している。

5 重合装置の適用例

上記開発した高粘度用重合装置の適用分野を図12に示す。連続式、回分式とも同図に示すような数々のプラスチック原料の重合反応工程で、特に塊状重合法で高粘度液かくはん混合が必要となるプロセスに適用できる。また、高粘度液から低沸成分の溶剤を除去するプロセスにも使われる。

6 結 言

エンジニアリングプラスチック需要の伸長が著しいなか、プラスチックの量および種類とも増えている。エンジニアリングプラスチックの特徴は、汎用プラスチックに比べ機械的強度が高いことである。したがって、ポリマーの高分子量化が図られ、塊状重合プロセスの場合には重合反応中の処理液が高粘度となる。このような市場の背景の下、このたび5 kPa・sの高粘度液まで処理できる連続式格子翼重合装置と、回分式ねじり格子翼重合装置を開発した。その結果、従来のプロセ

表1 日立製作所重合装置のラインアップ 日立製作所の重合装置製品のラインアップを粘度範囲ごとにまとめて示したものである。

粘度(Pa・s)	20		2,000	
運転方式				
連続	横形ディスク翼 (一軸)	横形眼鏡翼 (二軸)	横形格子翼 (二軸)	
回分	パドル翼	リボン翼	ねじり格子翼	
粘度(Pa・s)	10	50	1,000	5,000

スの改良化にも期待できると考える。

また本重合装置は、処理液粘度で従来装置の上位機種となり、表1に示す日立製作所重合装置のラインアップに新たな機種を加えることができた。

現在、各業界に使われ始めており好評を得ているが、さらに実液テストを積み重ね、各種プラスチックへの適用を拡大し顧客の期待にこたえていきたい。

参考文献

- 1) 化学工学会編：化学工学，53巻，9号，p.681(1989-9)
- 2) 山本，外：攪拌装置改訂2版，化学装置設計・操作シリーズ1，化学工業社(昭59-5)
- 3) 化学工学会編：化学工学便覧，改訂第五版(昭63-3)