

重合プラントにおける高粘度液処理技術と応用

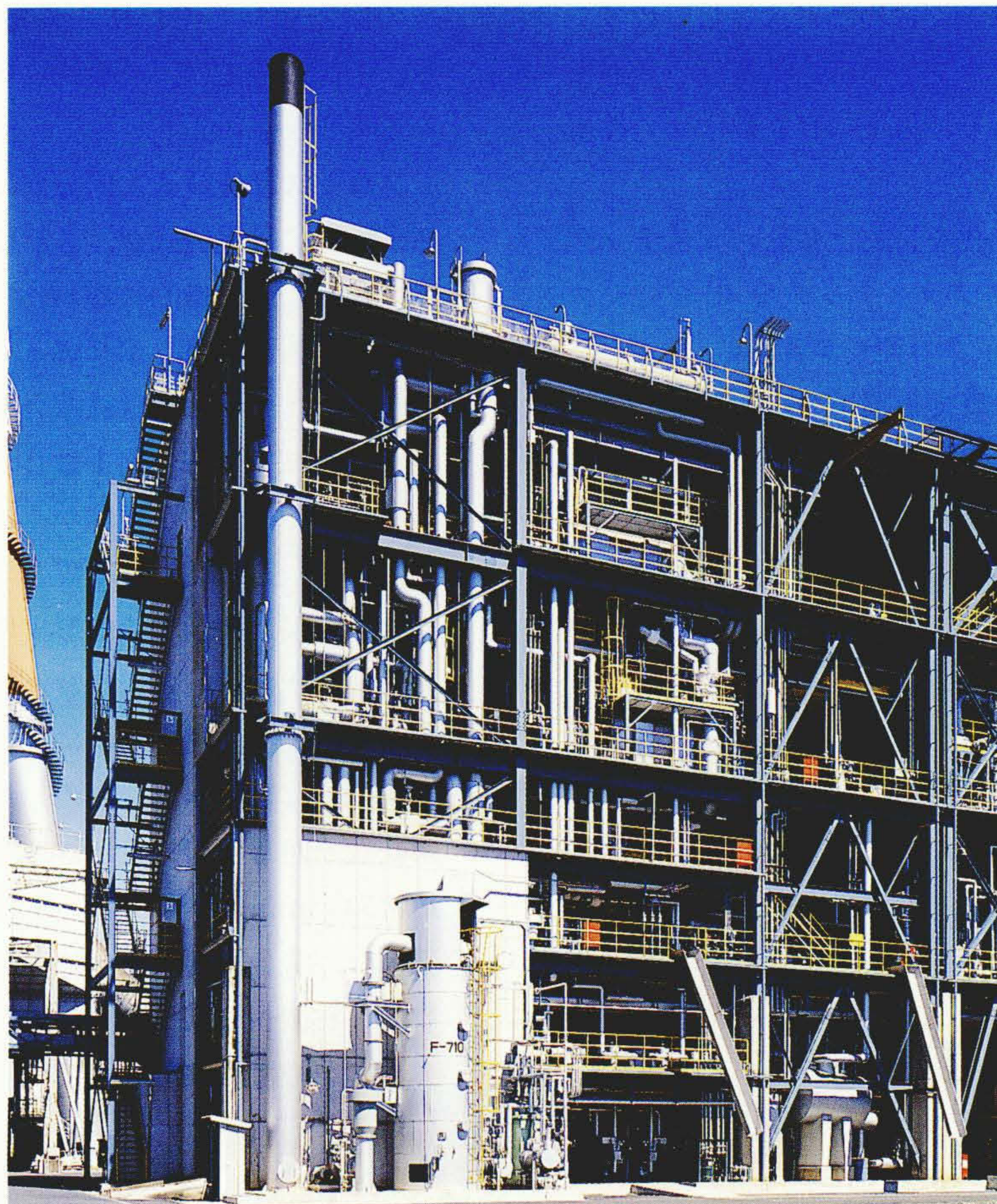
Technology Application for Processing High Viscous Liquid in the Polymer Plant

加治屋隆司* *Ryuji Kajiya*

西谷 悟* *Satoru Nishitani*

木下 高年** *Takatoshi Kinoshita*

野村 聖次** *Seiji Nomura*



A社納めポリエステルプラント全景
テル連続重合プラントの全景である。

年産2万tの屋外設置によるポリエス

日立製作所は、汎(はん)用ポリマーから特殊エンジニアリングプラスチックまで、高粘度液処理技術、高温・高真空操作技術、各種実験、反応解析に基づく最適プロセスの開発などを基に、ポリマープラントビジネスに積極的に取り組み、数多くの実績をあげてきた。

最近のプラスチック製造分野では、汎(はん)用プラスチックの高機能化を目的にポリマーの高分子量

化が図られ、エンジニアリングプラスチックの生産量の伸長が著しく、かつ新しいエンジニアリングプラスチックの開発も活発である。

これらの製造工程での反応液の粘度はきわめて高く、優れた高粘度液処理技術を必要としている。日立製作所では、このようなニーズに対応した特徴のある高粘度液処理装置を各種開発し、数多くの実績をあげている。

* 日立製作所 機電事業部 ** 日立製作所 笠戸工場

1 はじめに

日立製作所は長年合成樹脂、合成繊維などの重合プラントの分野で、顧客の各種ニーズを満たし、経済的で高品質のポリマーを長期間安定的に製造できるプラントをエンジニアリングから建設まで含めた一式として数多く納入してきた。これらのプラントで、高粘度液の処理操作は必要不可欠のものであり、以下に日立製作所の技術について述べる。

最近、高機能化・多機能化を目的としたプラスチックとしてエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックの伸長が著しい。また、汎(はん)用プラスチックの分野でも高い強度や優れた耐熱性を目的として、従来よりも大幅に高分子量化を図る傾向が強くなっている。これらのポリマーの重合反応中の液粘度は数万ポアズ(従来約10倍)にもなることが一般的であり、優れた高粘度液処理技術が求められる背景がここにある。日立製作所は、連続式用および回分式用のそれぞれに最適な処理装置を品ぞろえし、重合反応中や脱揮処理中の高粘度ポリマーを効率よく混合・かくはん・蒸発・反応させ、高品質ポリマーを長期間安定に生産することを可能にしている。

これらの処理装置の選定や仕様の決定にあたっては、テスト機による実液実験とシミュレーションによる反応解析に基づいて実機のサイジングを行う必要がある。

2 高粘度液処理技術

重合プロセスでの高粘度液処理機としては、塊状重合方法によるポリマーの製造工程に使われる重合反応装置、高粘度ポリマー液中に含まれる溶剤や未反応モノマーの除去として使われる蒸発装置が主としてあげられる。上記装置では、一般的に機械式かくはん装置が使われることが多い。

プロセスは連続式と回分式に分けられ、少品種多量生産の場合には連続式が、多品種少量生産の場合には回分式プロセスが一般的に使われている。

ポリエステル系、ポリアミド系などポリマーのうち縮合系ポリマーの連続式重合反応装置には横形かくはん槽が使われている。図1は日立製作所の超高粘度液処理装置として代表的な横形かくはん槽である格子翼重合装置である。この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杵を、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、おのおのの矢印で示す方向に同じ回転数で回る。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処理液の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。

横形かくはん装置として重要なポイントは、

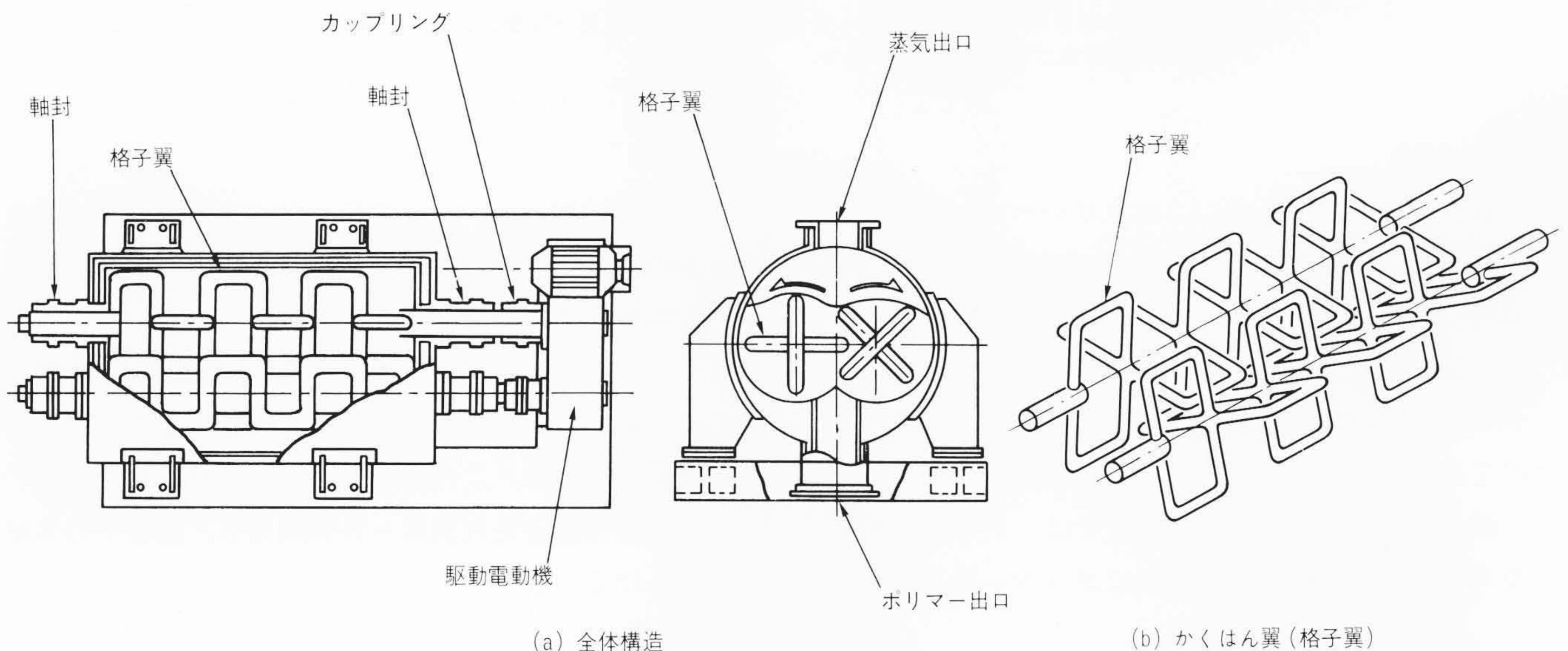


図1 格子翼式重合装置 棒状の格子杵をかくはん翼とし、回転中心軸をなくして約5万ポアズの高粘度液をもかくはん処理できる横形二軸重合装置である。

- (1) 本体長手方向の流れが理想的な押し出し流れ(ピストンフロー)であること。
 - (2) 自己クリーニング性を持ち、かくはんのデッドゾーンがないこと。
 - (3) かくはん中の気液界面積が大きいこと。
- である。

上記(1)は、重合製品の品質に影響し、理想的な押し出し流れに近いほど、重合度の分散の少ない良好な製品が得られる。(2)は、かくはんのデッドゾーンが存在すると、滞留部分にできた変質物が、製品の中へ混入し、製品の汚染が問題となる。(1)および(3)は、かくはん装置全体の容量に影響する。重縮合系ポリマーの場合、装置外へより多くの反応副生成物を排出させることにより、より速く反応を促進させることができ、容量の少ないかくはん装置で対応できるからである。副生成物は蒸気として排出されるため、蒸発面となる気液界面が広いほど効果が大きくなる。

回分式重合反応装置には、図2(a)のようなたて形かくはん装置が使われる。原料の投入、製品の払い出しが容易に行えるからである。回分式では、低粘度液の原料を

かくはん装置上部から投入し、所定時間かくはんを行い、時間の経過とともに反応が進み処理液の粘度が上昇する。所定の粘度になったところでかくはんを止め、装置下部から処理液を排出する。

処理液のホールドアップは装置容量の40～70%ぐらいである。高粘度液のかくはんには、装置内全域にわたってかくはんのできる同図(b)のような翼が効果的である。

翼は装置本体内部の周囲に配置され、本体をわずかなすきまを保って本体内壁を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装置内を循環する。

たて形かくはん装置として重要なポイントは、

- (1) かくはんのデッドゾーンがなく、均一混合になるまでの総かくはん回数が少ないこと。
- (2) 排出後の装置内の残存液量が少ないこと。
- (3) 処理液粘度の上昇に対して、共回り現象が発生せずに、かくはんに必要な消費動力が連続して一様に増加すること。
- (4) かくはん中の気液界面積が大きいこと。

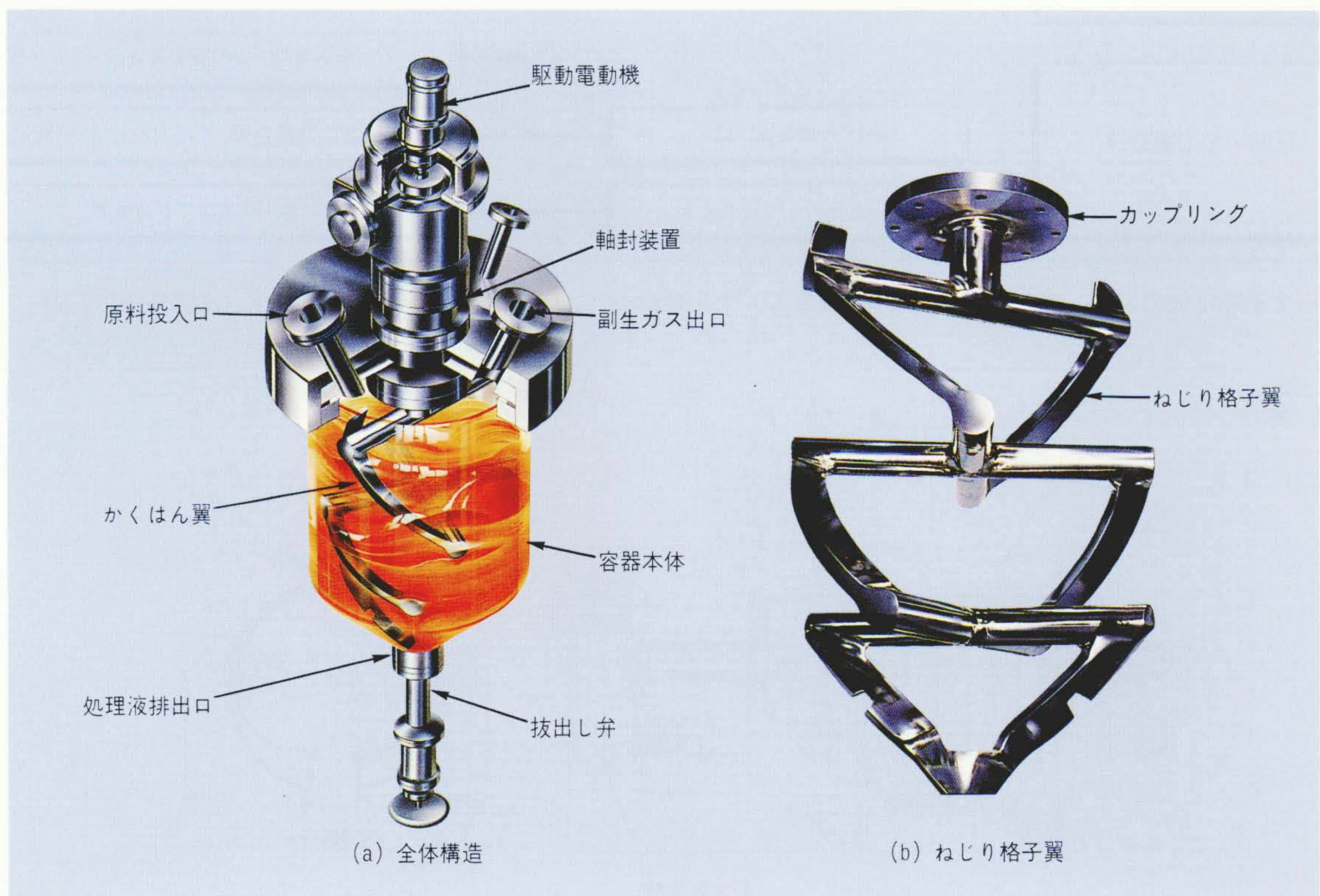


図2 ねじり格子翼式重合装置 横形の格子翼の構造を生かし、5万Pまでの高粘度液をかくはん処理できる回分式たて形重合装置である。

である。

重要ポイントのうち(1)、(3)は製品品質のばらつきに、(2)は製品の汚染、収率に影響する。(4)は、かくはん装置全体の容量に影響する。

次に、高粘度ポリマー液中に含まれる溶剤や未反応モノマーの除去に使われる連続式低滞留形(遠心薄膜)蒸発装置について述べる。

ポリマーなどの高粘度液中に含まれる溶剤や未反応モノマーは、ポリマーの高機能化および人体などへの安全対策の面から、高レベルでの除去を求められている。特に電子や光学部門で使用されるポリマーについては、その傾向が強い。例えば、エポキシ樹脂系のポリマーでは製品中に残存する溶剤の量は数十ppm以下の値が要求される。このような高水準の脱揮操作は一般的には高温、

高真空下で短時間で処理されねばならない。遠心薄膜蒸発装置は、このような処理操作に最も適した装置と言える。

低滞留形蒸発装置としての重要なポイントは、

- (1) 超高粘度液を均一な液膜状態にすること。
- (2) ポリマーの流れがプラグフロー性であり、高い蒸発能力を持っていること。
- (3) スケーリング現象が発生しないこと。

である。(1)および(3)は製品の品質に影響し、(2)は装置の容量に影響する。

3 各種高粘度液処理機の特徴

日立製作所の高粘度液処理機のラインアップを処理液粘度、処理操作別に表したものを図3に示す。ここでは

処理液の粘度	処理操作	適用機種
(10~100 P)	塊状重合の前段反応	たて形一般かくはん式重合機
	濃縮・脱溶剤	遠心薄膜蒸発器(コントロ)
(100~100,000 P)	塊状重合の後段反応	たて形重合機(ねじり格子翼式, ヘリカル翼式)
	高粘性液からの脱モノマー	横形二軸重合機(メガネ翼式, 格子翼式)
		傾斜翼式コントロ装置

図3 高粘度液処理機のラインアップ 処理液の粘度および処理操作別に日立製作所の処理機を分類したものである。

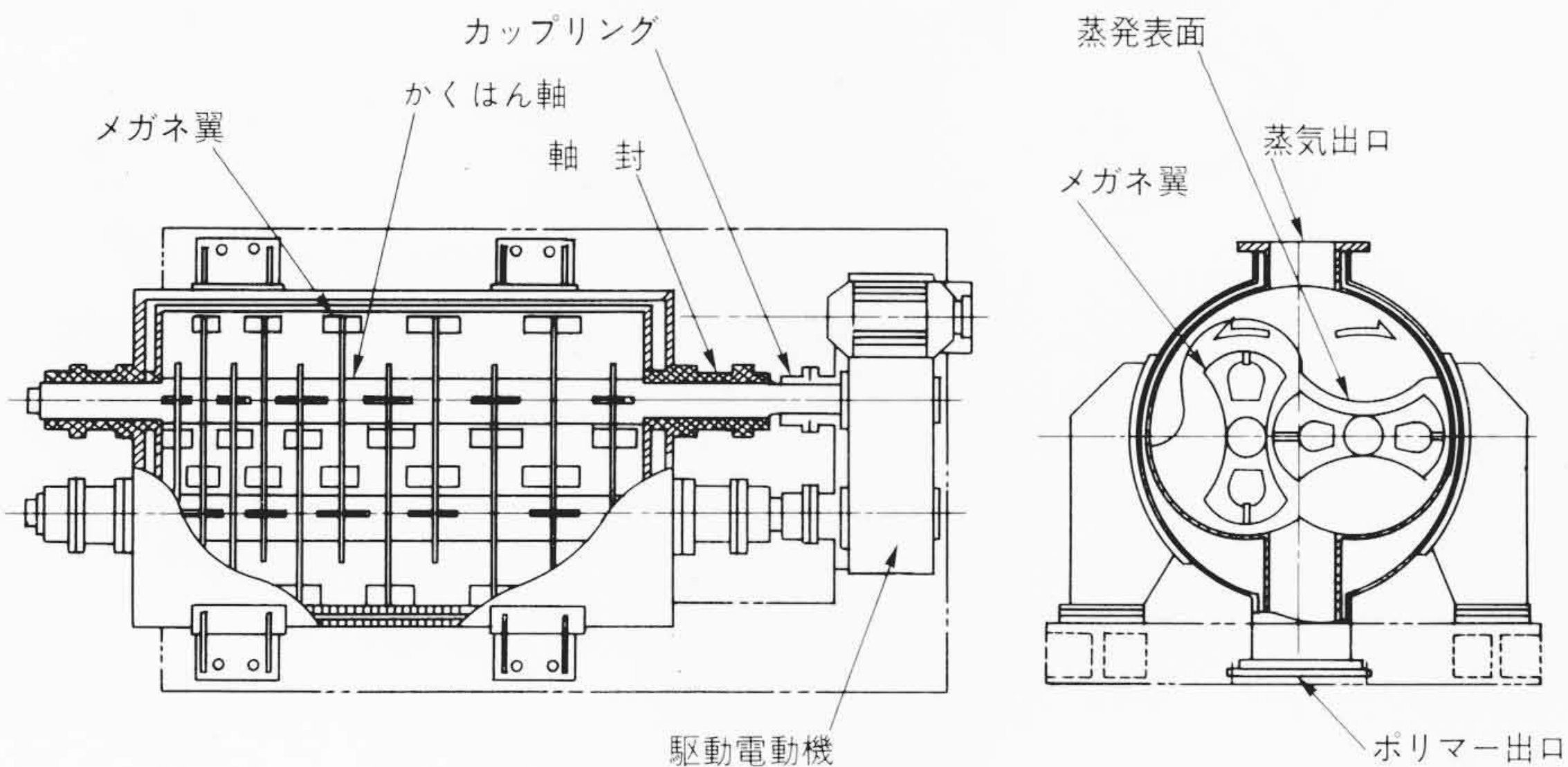


図4 メガネ翼式重合装置 PET(ポリエチレンテレフタレート)プラントでよく使われているメガネのフレーム形状を持つ横形二軸重合装置を示す。

以下ねじり格子翼式たて形重合機、横形二軸重合機、傾斜翼式コントロ装置について簡単に紹介する。

3.1 横形二軸重合機

PET(ポリエチレンテレフタレート)の連続式プロセスでは、最終重合機に横形二軸重合機が使われる。処理液の粘度は2,000~5,000 Pの範囲で、かくはん翼としてメガネ翼式重合装置¹⁾などが使われている。装置構造の断面図を図4に示す。容器本体の構造は図1(a)と同じであるが、かくはん翼の構造が異なる。かくはん軸が容器長手方向へ水平に2本設けられ、メガネのフレーム形のかくはん翼が軸の長手方向に90度の位相差で複数配列されている。隣の軸と同一線上にあるかくはん翼に対しても90度の位相差でかくはん軸に配列されている。かくはん翼の先端にはかき取り板が設けられ、回転することによって容器内の下部やかくはん軸の表面に付着している高粘度液をかき取る(自己クリーニング性の機能)。

この重合機は高粘度域で、かくはん翼による仕切り効果があるために、高いピストンフロー性を持っている。また、特有なかくはん翼の配列により、かくはん中での気液界面積の広いことが特徴である。この重合機は約2万Pまでの高粘度液を処理することができ、最近ではPET以外のポリエステル系、ポリアミド系、ポリエーテル系、その他線状プラスチックの重合反応装置としても使われている。

エンジニアリングプラスチックでは、処理液粘度が5万Pにも及ぶものがある。このような超高粘度域の処理液を上記のメガネ翼で処理すると、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)に処理液が付着、滞留し混合特性の低下をきたす。その結果、製品の重合度分布が広がり品質の低下を招くおそれがある。この問題を解決するために、図1(b)に示すような回転中心軸のない、しかも棒状の部材でかくはん翼を形成した格子翼式重合装置を超高粘度液処理装置として開発した。

この装置をメガネ翼式重合装置の後流に設置し、超高粘度のポリマーを製造することも可能である。

3.2 ねじり格子翼式たて形重合機

この重合機はたて形かくはん装置で[図2(a)参照]、5万Pまでの高粘度液をかくはん処理できるかくはん翼(ねじり格子翼)に特徴がある。従来翼では帯状のヘリカルリボン翼²⁾が使われていたが、処理液粘度が1万P以上にもなると処理液が回転中心軸や翼の水平支持棒に付着し、混合特性の低下や製品の品質低下をもたらす。ねじ

り格子翼はこれらの問題を解消させるため、回転中心軸をなくし、図1(b)に示す横形かくはん装置の格子翼を一つ立てておき、約45度のねじりを加えた構造に相当している。本体内壁に沿った部材が帯状の翼となっている。

3.3 傾斜翼式コントロ装置

この装置は遠心薄膜蒸発装置の一種であり、図5に示すように羽根がロータの長手方向に沿ってスパイラル状になっており、ロータの回転によって本体内壁上に押し付けられた薄膜状の処理液を下方に送り出す作用が働く。したがって、自由落下することが困難である高粘度液(1,000~10万P)を処理することができる。高粘度の

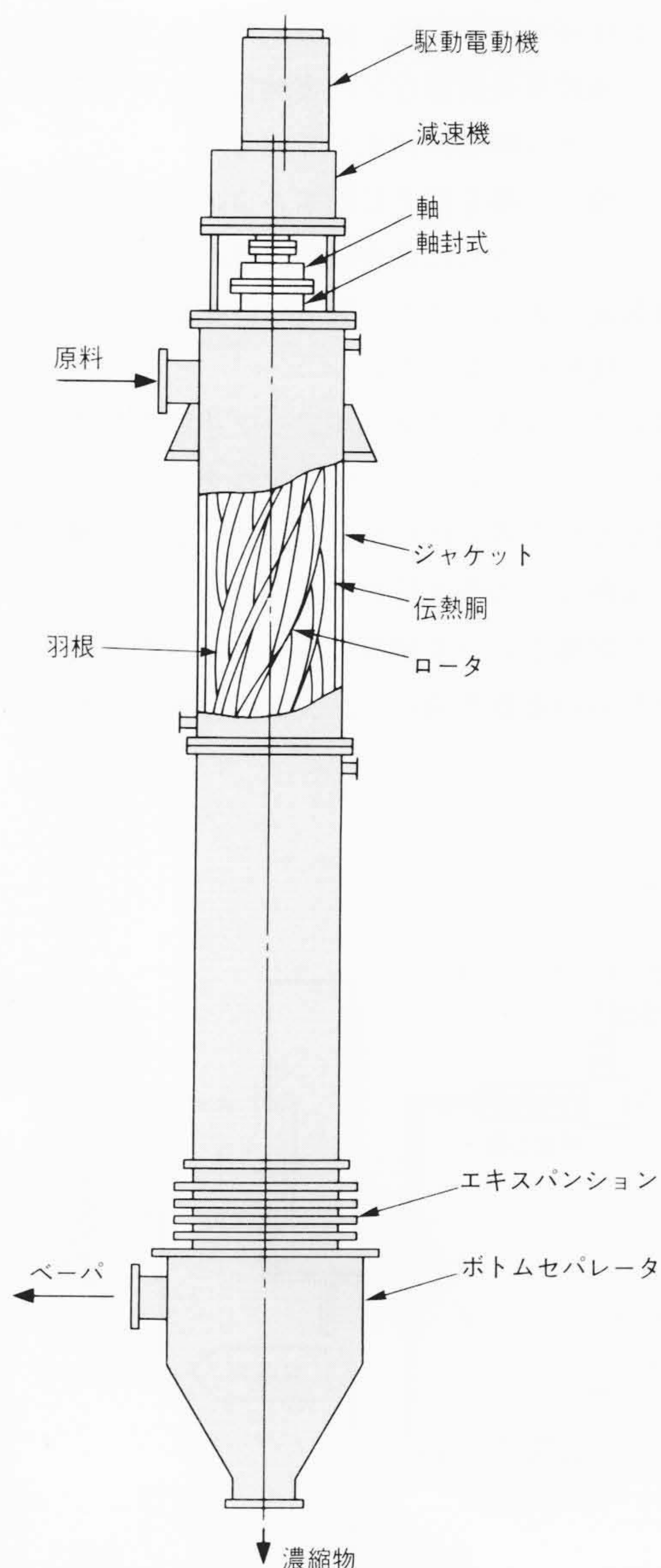


図5 傾斜翼形コントロ装置 羽根が回転することにより、薄膜状の高粘度液を下方へ送り流す推力が働く。

ポリマーであっても溶剤あるいはモノマーに溶解している場合は、二つのコントロ装置を直列に設置することにより、高水準の脱揮操作を行うことができる。この装置は従来のベントエクストルーダよりも脱揮性能および動力効率が優れているばかりでなく、装置の設置面積も少なくて済む。

4 装置計画

装置製作に至るまでの計画フローを図6に示す。計画設計段階で装置の選定を行い、装置の基本仕様を決める。次に設計データがなければ、実液実験設備などを使って実験を行い、データを採取する。そのデータに基づいて装置の詳細計画を行う。

日立製作所では連続式、回分式の重合実験設備をはじめ、遠心薄膜蒸発装置などの実験設備も取りそろえ、顧客とのプロセス開発に利用している。

実験設備の一部を図7に示す。この設備は中間重合体を原料として、さらに重合反応を進めさせる連続式の重合実験装置である。また、装置の詳細計画では、スケールアップ技術が必要である。

連続式重合装置のスケールアップ手法を図8に示す。まず反応のシミュレーションモデルを設定し、パイロット装置などから得られた反応データ、装置の構造条件や混合、伝熱などの基本特性データを取り込み、シミュレーション計算を行い未知数である反応定数などを算出する。それらの定数を用いて、実機の仕様を決めていくわ

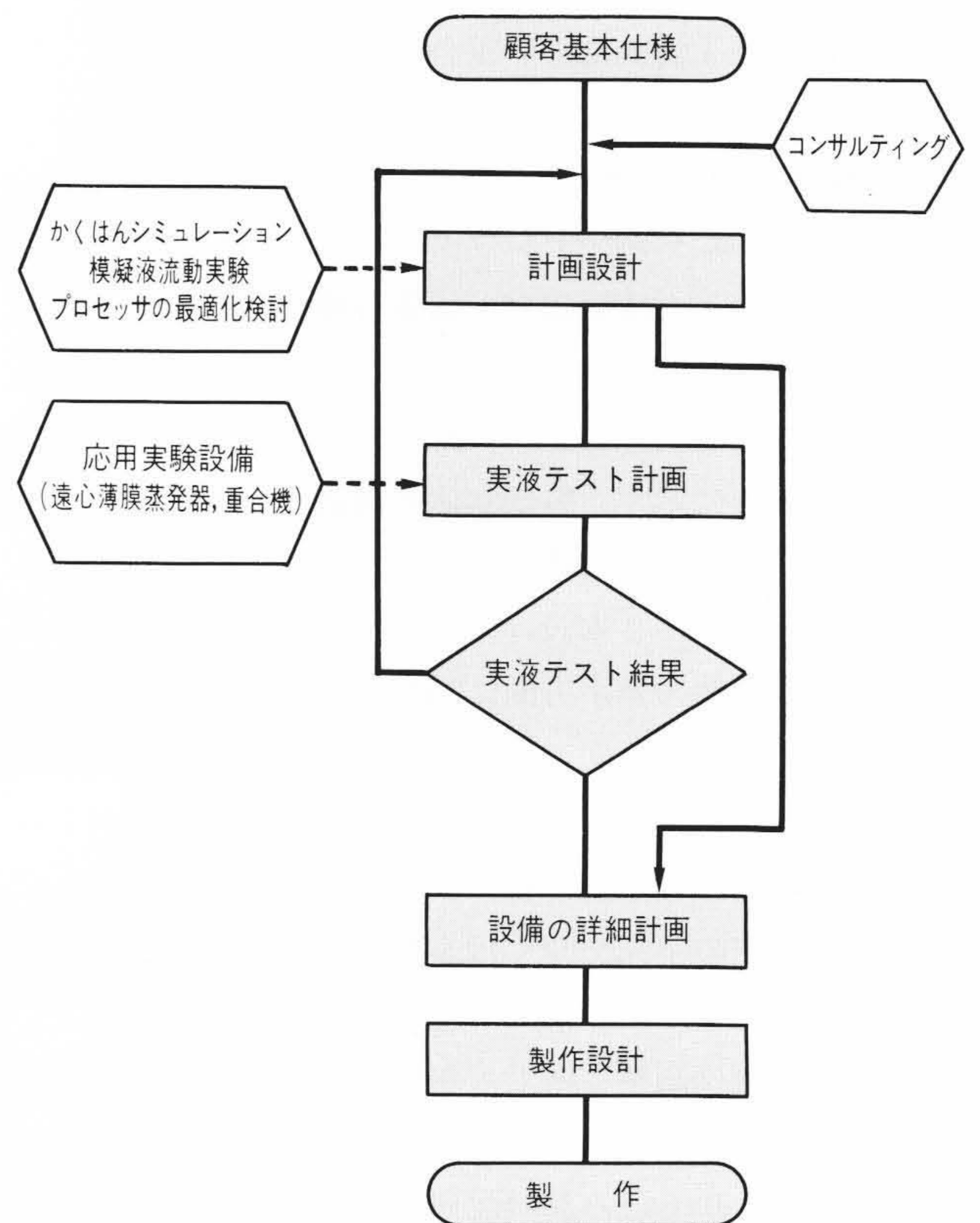


図6 装置の製作に至るまでの計画フロー 顧客の基本仕様から装置製作に至るまでの設計検討を示す。

けである。以下にPET連続重合プラントでの横形重合機のシミュレーションモデルの例³⁾を示す。

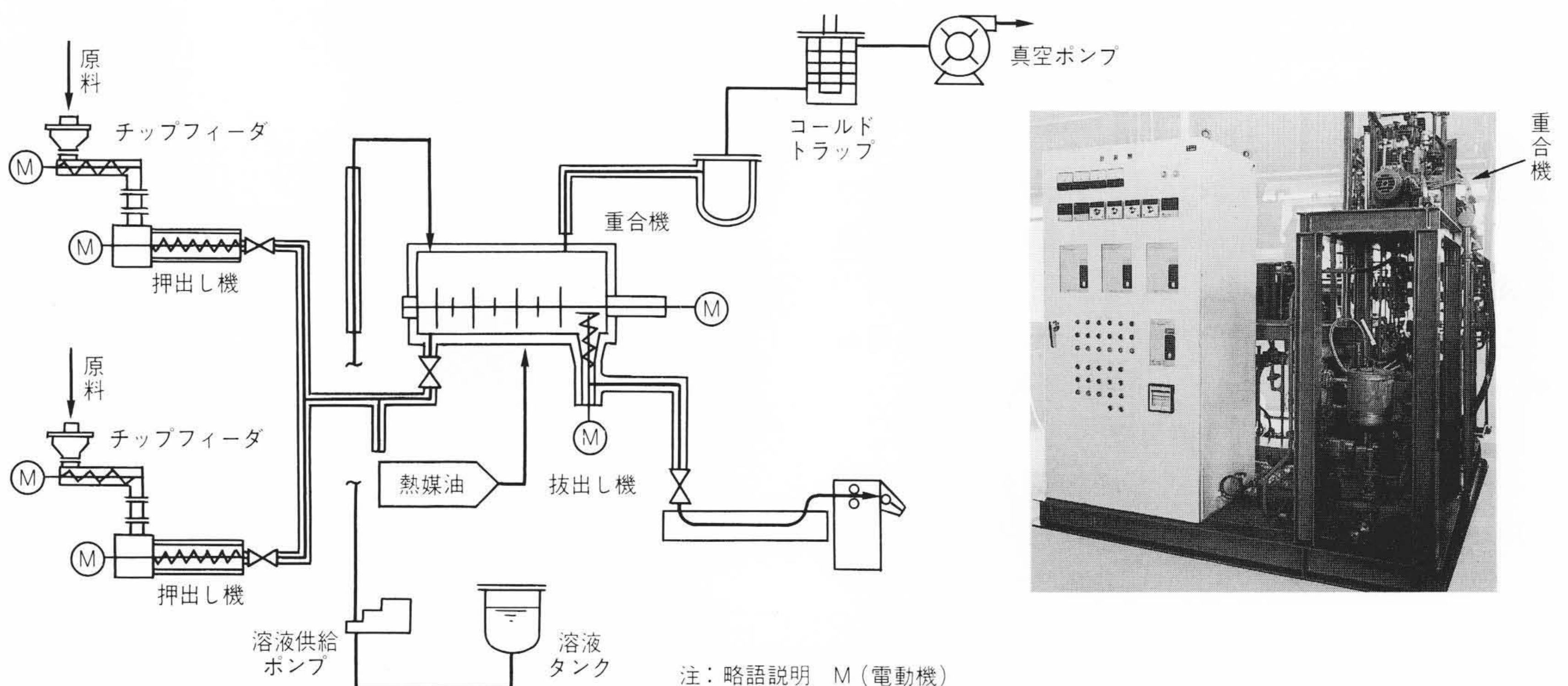
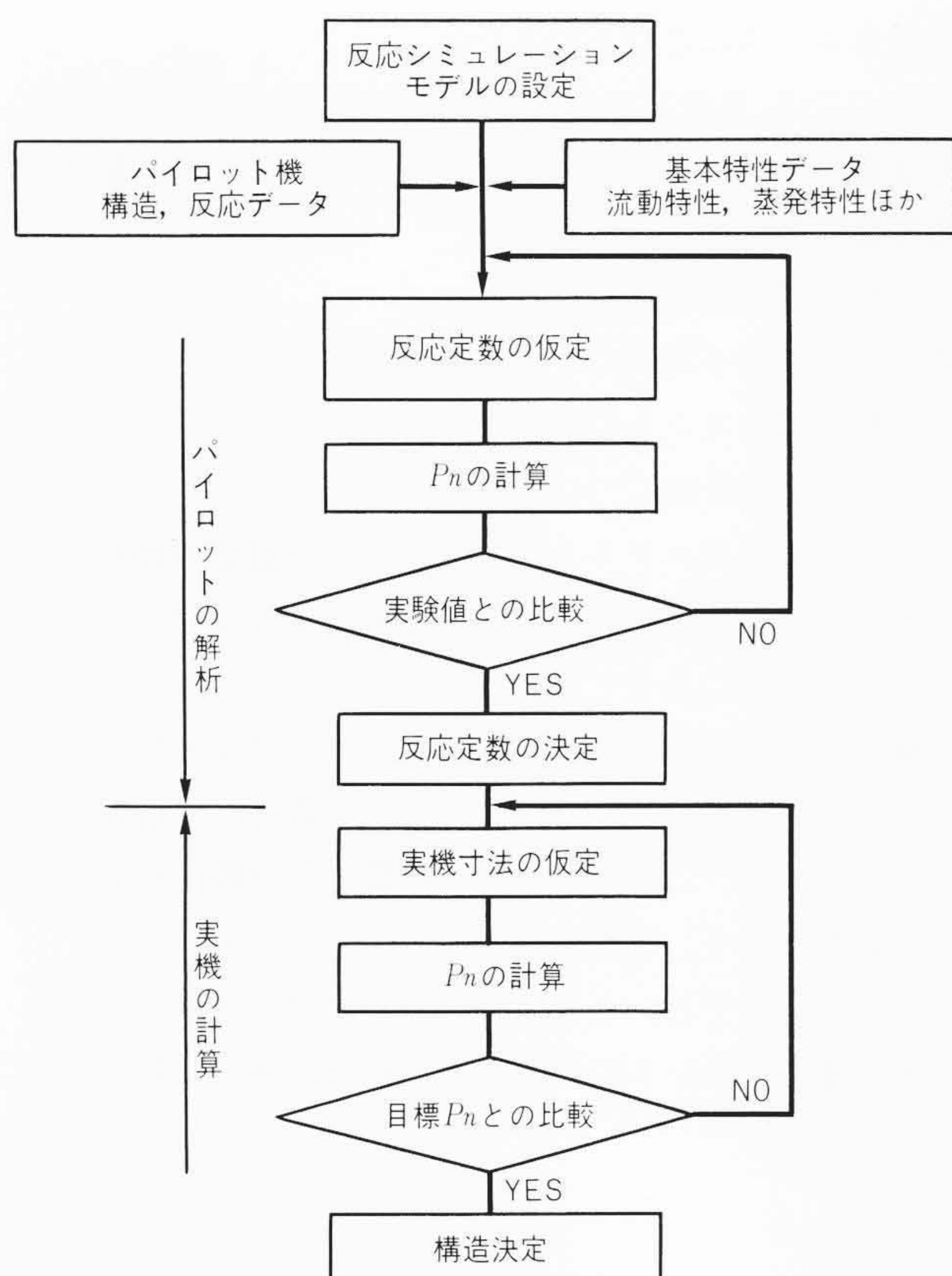


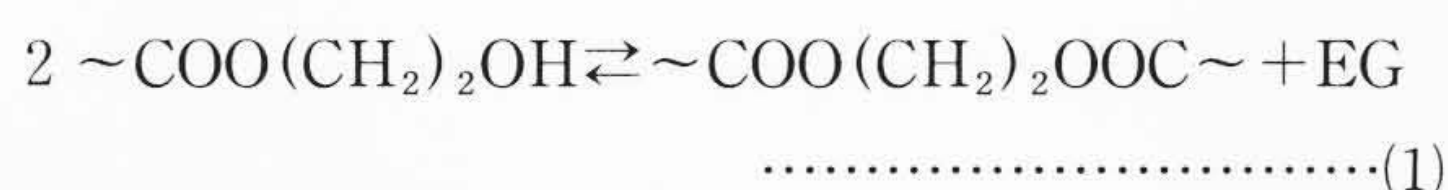
図7 連続式実液実験設備のフローと設備の外観 装置計画の上で設計データを採取することのできる実液実験設備を示す。



注：略語説明 P_n (重合度)

図8 連続式重合装置のスケールアップ内容 パイロット機のデータを使って、実機のスケールアップを行う方法を示す。

(1) 反応モデル：



ここで、 $\sim \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$: エチルエステル末端基
 $\sim \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \sim$: ジエステル基
 $\sim \text{COOH}$: カルボキシル末端基
 EG : エチレングリコール

である。

(2) 横形重合機のかくはん翼周りの副反応生成物拡散モデル

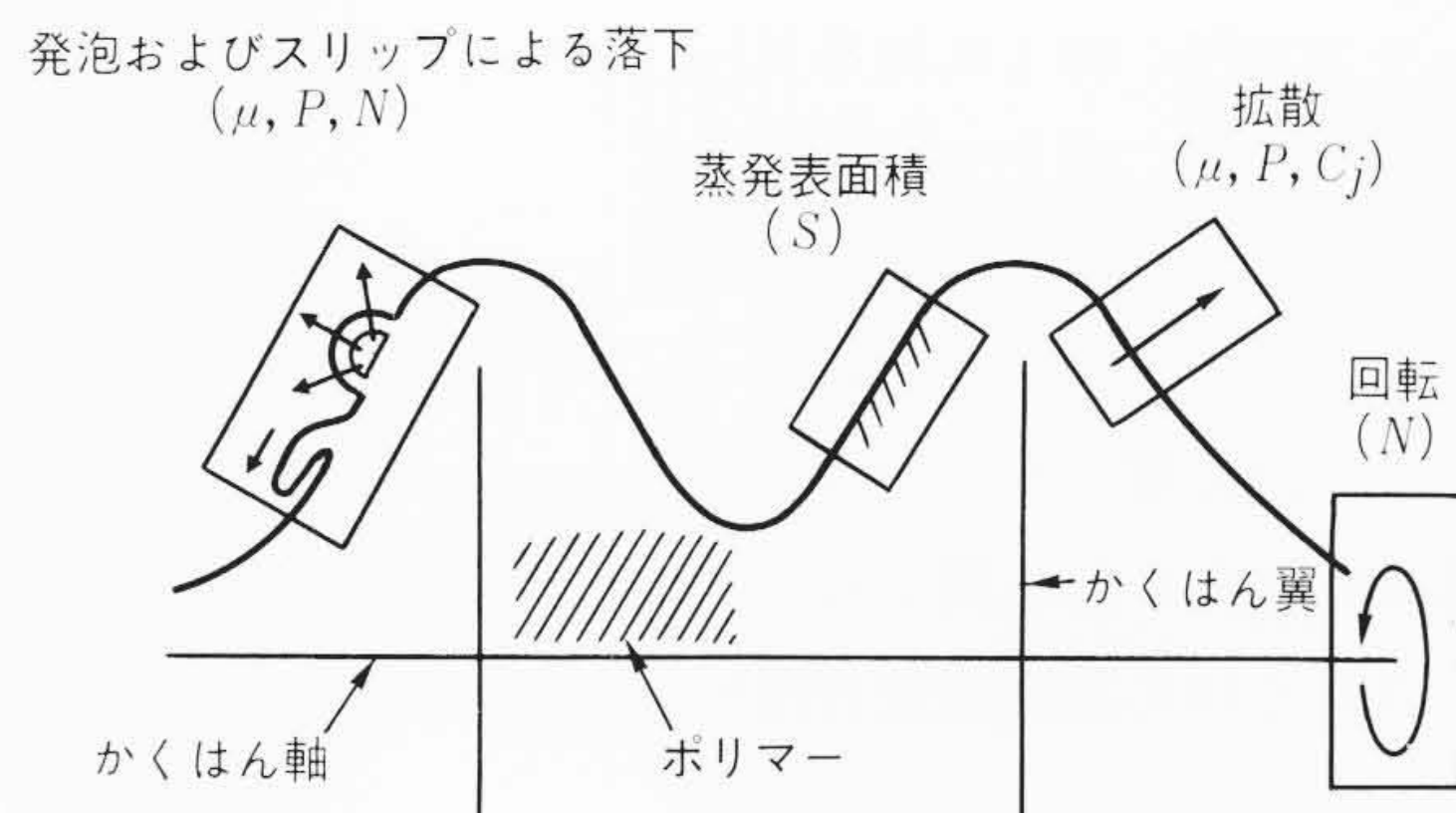
拡散モデルは次式に示す関数で表され、図9(a)に蒸発にかかわる各種要素を示す。

$$D = f(S, N, \mu, P, P^0, C, kd) \quad \dots\dots(3)$$

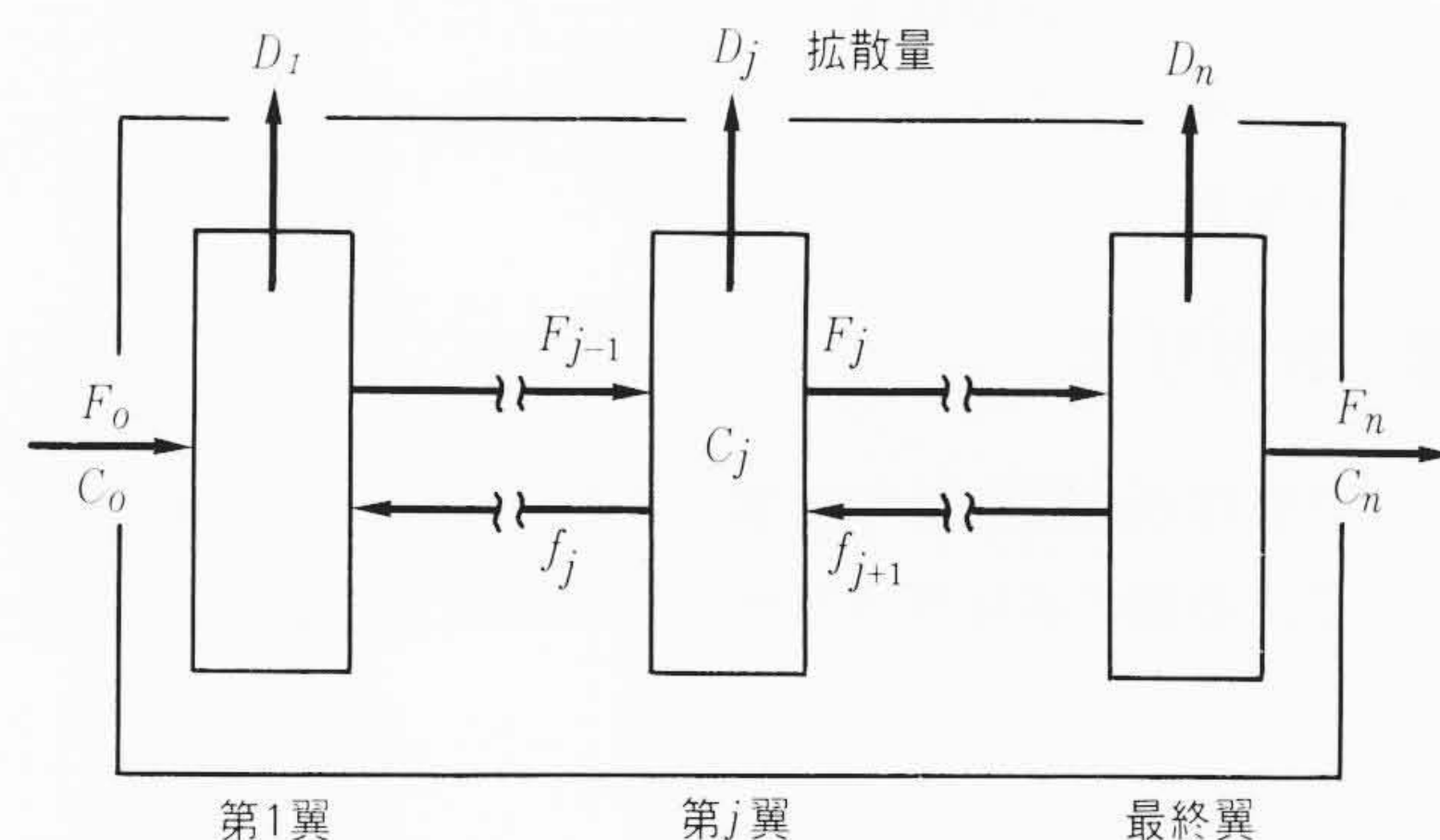
ここで、 D : 蒸発速度

N : かくはん回転数

μ : 液粘度

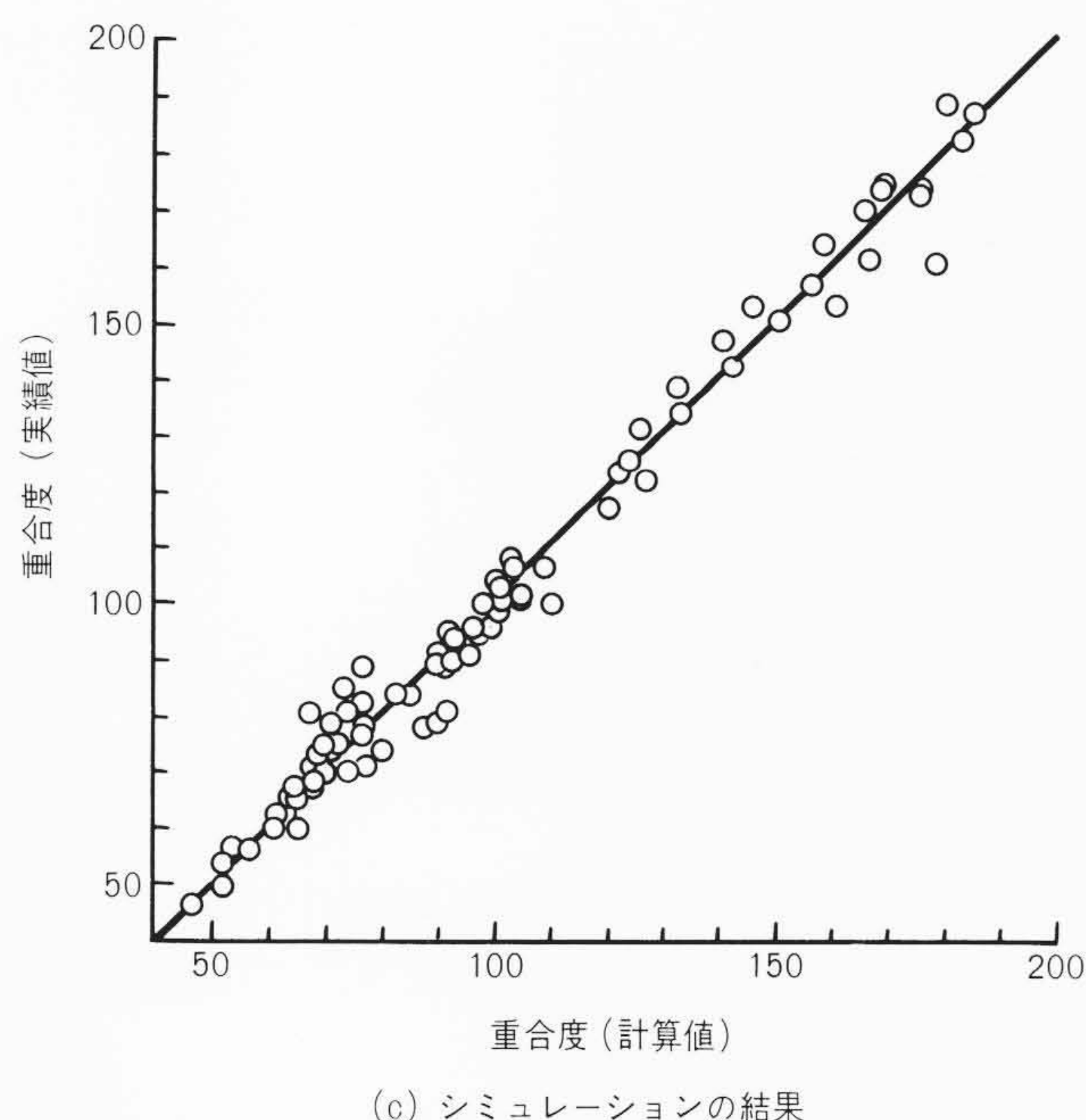


(a) 蒸発にかかわる各種要素



(b) かくはん翼周りの物質収支

注：略語説明 μ (処理液粘度), C (濃度)
 P (操作圧力), D (蒸発速度)
 N (回転数), F (主流量)
 S (気液界面積), f (逆流量)



(c) シミュレーションの結果

図9 PET連続重合プラントのシミュレーション例 横形重合装置での蒸発モデル, およびかくはん翼周りの物質収支モデルを示す。

P ：操作真空度

P^0 ：副生成物蒸気圧

C ：ポリマー中の濃度

kd ：装置に固有の定数

S ：蒸発表面積

(3) かくはん翼周りの物質収支

図9(b)にかくはん翼1枚ごとの物質収支モデルを示すが、各かくはん翼を逆混合槽列モデルの一槽とみなしている。

(4) シミュレーションの結果

シミュレーションの結果を図9(c)に示すが、シミュレーションによる計算結果と実績データはきわめてよく一致しており、シミュレーションの信頼性が十分であることがわかる。

5 おわりに

日立製作所はこれまでに蓄えた豊富な経験と技術に基づいて、各種の高粘度液処理装置の開発を実施し、多様

な顧客ニーズにこたえてきた。

ここでは、重合プラントでの高粘度液処理技術を基に、日立製作所で独自に開発した優れた特徴を持つ高粘度液処理装置として、

(1) 横形二軸重合機(連続用)

(2) ねじり格子翼式たて形重合機(回分用)

(3) 傾斜翼式コントロール装置(連続用)

および同装置計画について述べた。

今後、エンジニアリングプラスチック需要の伸長、汎用ポリマーの塊状重合プロセス化およびポリマーの高分子量化がさらに進むと思われる。また一方、ポリマーの多機能化や高機能化を目的に、ポリマーアロイ技術やポリマーブレンド技術およびこれらの装置に対する新しいニーズが生じ、これまでにない特徴を持つ優れた処理装置が必要となり、需要も拡大すると思われる。

日立製作所では、このような市場の動向を踏まえ、今後とも重合プラントでの高粘度液処理技術の革新に力を注いでいく。

参考文献

1) 日本機械学会：機械工学便覧・C. エンジニアリング編 (1989)

2) 化学工学協会編：化学工学の進歩24，攪拌・混合，91(1990)

3) Hitachi Review：Vol.27，No.1(1978)