

KRCハイブリッドリアクタの開発

Development of The KRC Hybrid Reactor

蓬萊賢一* 大濱徳也* 愿山靖子**

Kenichi Horai, Tokuya Ohama, Yasuko Yoshiyama

エンジニアプラスチックに代表される高分子材料の多くは高機能・高性能化の傾向にある。ますます高度化する装置・プロセスへの要求に対応するため、KRC ハイブリッドリアクタを開発した。KRC ハイブリッドリアクタは、セルフクリーニング型のリアクタであり、重縮合反応の効率化や残存モノマ濃度を更に低減する高度な脱モノマ操作に適した性能を保有している。本稿では KRC ハイブリッドリアクタの構造および諸特性について述べる。

Many high-polymer materials, including engineering plastics, are developing more functions and higher performance. We have developed a KRC hybrid reactor that meets the demands for more sophisticated devices and processes. The KRC hybrid reactor is a self-cleaning reactor and has suitable capabilities for a more efficient polycondensation reaction and an advanced de-monomer process that further reduces residual monomer concentration. This paper reports the structure and characteristics of the KRC hybrid reactor.

1. はじめに

近年、エンジニアリングプラスチックに代表される樹脂材料は、高品質化・高性能化・高機能化が指向されている。一方で、製造プロセスにおいては、性能面の向上はもとより、コストダウンのために工程の簡略化、省エネルギー化が進められている。装置・プロセスに対する産業界からの要求はますます厳しく、かつ多様化する傾向にある。¹⁾

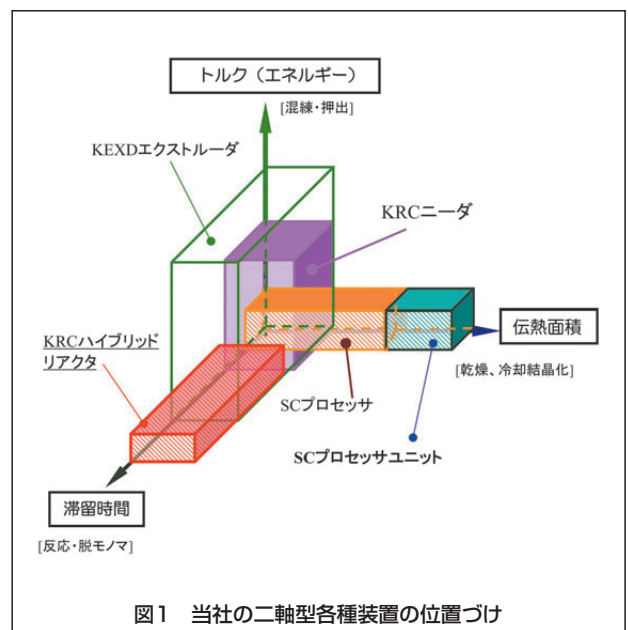
例えば、高粘度液用重合反応プロセスなどが中心となる溶液および塊状重合系の反応では、取扱うポリマが数千万 Pa・s の高粘度にまで達し、反応の効率的な遂行が困難となる場合も多い。重合操作後のモノマ成分や溶媒を抜き取る工程に着目すると、蒸気による溶剤の抽出を行う中間段階を省略して、ポリマ溶液の直接濃縮を行う傾向にある。^{2), 3)}

当社では KRC ニーダを基軸として、種々の表面更新型連続処理機（セルフクリーニングタイプ）を実用化してきており、新素材の製造プロセス開発ならびに生産性向上に寄与するプロセス構築の一助を担ってきた。

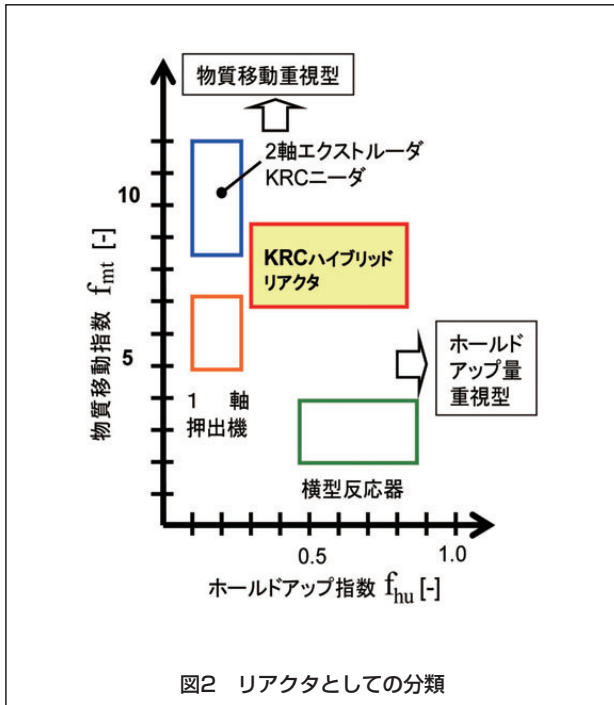
これらの技術と経験を下に高粘度化する重合反応・脱モノマ操作に対する機能要件を一層高めることに特化した KRC ハイブリッドリアクタ（以下 KRC ハイブリッド）を開発した。KRC ハイブリッドは世界最高クラスの“有効容積率”をもつ表面更新型リアクタであり、長い滞留時間保持能力と分布幅の狭いシャープな滞留時間分布特性を併せもっている。駆動部には、“マグネット駆動式の隔壁型ギアボックス”を搭載し、パッケージング構造設計により極めて高い気密性を実現している。数 Pa レベルの高度な真空圧を容易なメンテナンス性で得ることができ、エンジニアプラスチックの重縮合反応をはじめ、高度な脱モノマプロセスの構築などに汲するものと考えている。本稿では KRC ハイブリッドの諸特性について、各種試験結果を交えて報告する。

2. KRCハイブリッドの位置づけ

高粘度な物質に対応できる当社の代表的な二軸型の連続装置について機能別に分類したものを図1に示す。各装置が保有する特長について、エネルギー（トルク）軸、伝熱面積軸、滞留時間軸の3軸で示している。KRC ニーダは、累計1,000台以上の納入実績があり、化学工業、製薬、窯業、食品工業などのあらゆる分野で採用されている。エネルギー、伝熱面積、滞留時間のバランスに優れた機械であり、多成分原料の混練、アロイ化はもとより、脱揮や反応用途としても多くの採用実績がある。反応機としては、図2に示すように高剪断型の装置に分類され、滞留時間ではなく物質移動が反応速度の支配因子となるような反応系に適した装置である。



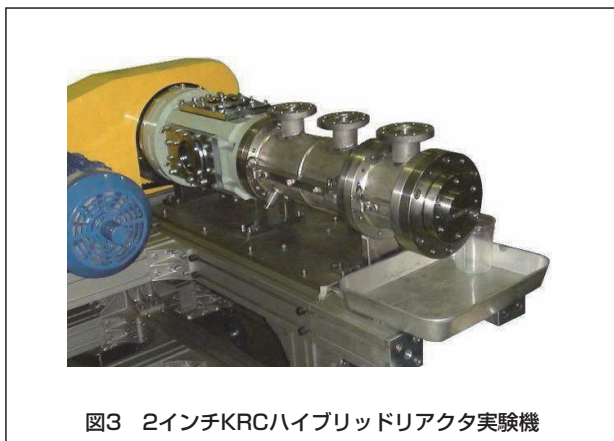
* 機械事業部 粉体システム技術部
** 技術開発室 クリモト創造技術研究所



KRC ニーダのもつセルフクリーニング性を取り入れながら、中空型スクリー構造を実現させた装置がセルフクリーニングプロセッサ（以下 SCP）である。伝熱能力に優れた装置であり、スクリー全域を伝熱面積として計上できる。胴体のみを加熱するケースと比較して、約3倍の伝熱面積を有している。コンパクトなサイズで高効率・均質な熱交換操作が可能となるため、伝熱面積が律速となる脱溶剤・溶剤リサイクル、冷却、結晶化用途などで適用されている。

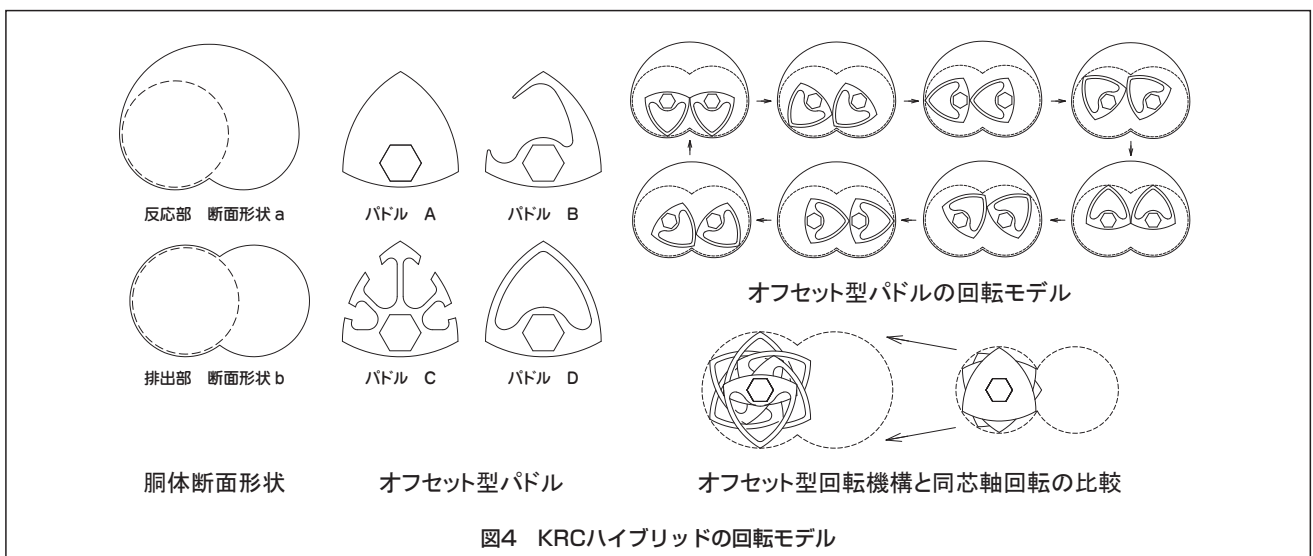
KRC ハイブリッドは、滞留時間の確保とピストンフロー性能に重点をおいた装置である。リアクタとしては、低剪断タイプに分類されるが、表面更新性とホールドアップ性を両立させている。反応時間を有する重縮合反応や高度な脱モノマ、脱泡用途など各種高粘度液のフィニッシャー機能に重点をおいて設計している。

単体装置としての機能のみならず、これら各種の次元に秀でた装置を用いて、処理系に応じたプロセスの構築を図ることにより、ダウンサイジング、効率化、制御管理性に寄与するものと考えている。



3. 基本構造

今回の実験に使用した2インチ型 KRC ハイブリッド実験機を図3に、攪拌パドルの回転モデルを図4に示している。二軸の攪拌パドルが同方向・同速度にて回転し、攪拌パドル同士は自拭される構造である。機器サイズによって相違するが、KRC ハイブリッドの最も近接する場所のクリアランスは0.5mmであり、容器内部の全ての面が常にクリーニングされながら、反応または脱モノマ操作が進行する。図4に示すように攪拌パドルはオフセット型の偏芯翼構造からなり、小さな攪拌翼径にて大きな回転半径を得ることができる。



3葉の攪拌パドルは頂角を60°(標準)、90°(高液ホールドアップ)毎にずらした螺旋配列を基本にして設置しており、配列自体に送液能力(自力搬送能力)を有している。断面全体にわたり強制的な流動をもたらすため、超高粘度な非ニュートン流体や大きな粘度・相変化に対して安定した適用が可能である。

反応容器の加熱・冷却は、ジャケットより熱媒体を用いて実施する。今回使用した実験機は軸方向の加熱温度を最大3点まで設定できる仕様である。容器の断面形状は、図4に示すように反応部と排出部で相違しており、反応部は逆ハート型の形状を基本としている。液相部となる下半分は攪拌翼の回転軌跡に沿った形状、上半分は半円形のカマボコ形状からなり、気相部を確保している。本構造は脱ガス性能を高めることを意図しており、反応の進行に伴い発生する副生成物や揮発分は、ベントポートを經由して系外へ真空排気される。

排出部は、重合反応後の高粘度な樹脂を系外へ安定して抜き出すことを主眼にした構造としている。完全噛合スクリュを搭載することができ、大きな背圧を得られるため、反応操作後の超高粘度液の排出トラブルを著しく低減させることができる。

4. 装置基本特性

4.1 混合特性

図5はKRCハイブリッドの径方向に対する混合特性を試験した結果である(パドルC)。混合性能については混合定数 $n \cdot \theta_M$ (n :回転数、 θ_M :混合時間)にて評価した。一般的なヘリカルリボン翼の場合、混合特性を示す $n \cdot \theta_M$ は、40~500程度の数値が報告されている⁴⁾。KRCハイブリッドの混合特性には若干の粘度依存性が認められるが、高粘度域においても15以下の数値であり、径方向に対して安定した混合性能が得られることが確認された。

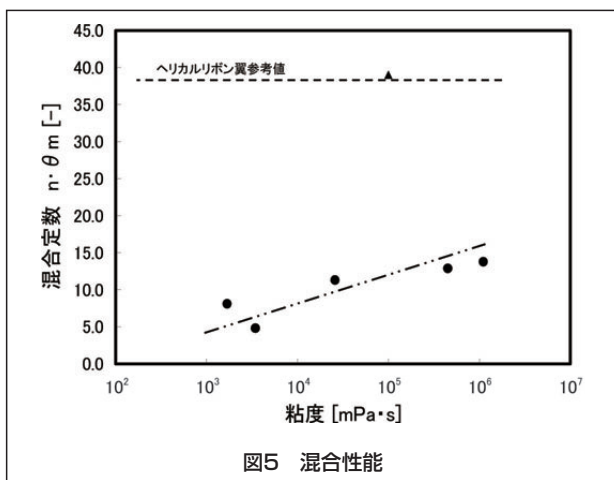


図5 混合性能

4.2 流動特性

製品の品質(重合度など)を一定のバラツキ範囲に収めるためには、一般的に高いピストンフロー性能が要求される。ピストンフローの程度は、完全混合槽列モデル⁵⁾

における相当槽数で評価され、相当槽数が多いほど、ばらつき範囲の小さな高いピストンフロー性能を有していると判断できる。パルス応答法による滞留時間分布の測定結果を図6に示す。試験液には $1.0 \times 10^6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調整した酵素シラップを用いている。

ピストンフロー性能に及ぼすパドル形状の影響について図6に示す。パドルA~Cは、完全混合槽列モデル相当槽数で表すと約20~35槽になることが確認された。1台の装置で従来の2倍以上の高いピストンフロー性能が得られ、テーリングが短くデッドスペースとバックミキシングを抑制した基本性能を保有していることがわかる。

1リードを1セット60°ずらし配列の場合6枚、90°ずらし配列の場合4枚とした場合、パドルAの1リード当たりの相当槽数は約2.4槽、パドルBで約1.7槽であった。容器内の装着翼数を調整することで、任意の相当槽数が得られるとともに、表面更新性の良さや合まって装置のコンパクト化が可能となる。

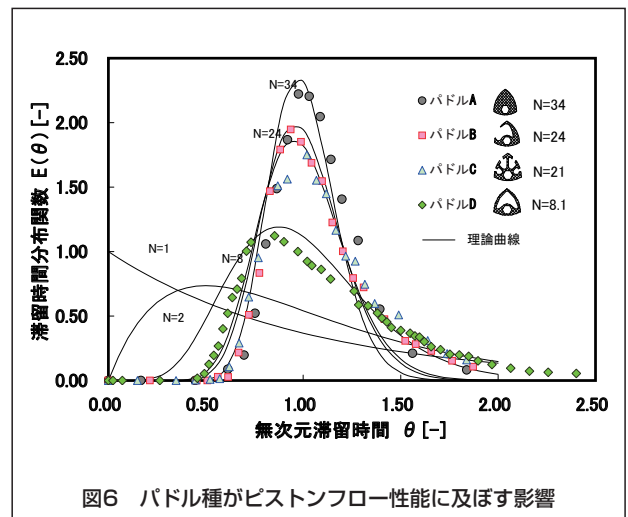


図6 パドル種がピストンフロー性能に及ぼす影響

4.3 滞留時間

KRCハイブリッドリアクタは、回転容積に対して、攪拌パドルの占有する体積が小さく、有効容積率(容器内空間容積÷容器内全容積)は70~82%にも達する。セルフクリーニング機能と自力搬送能力を有している横型リアクタとしては最大のものに分類され、前述した高い滞留時間保有能力を有する所以である。図7には、同口径サイズの物質移動型のリアクタとKRCハイブリッドの平均滞留時間を実測した結果を示す。既存のリアクタと比較して、約3倍以上の平均滞留時間を確保できることが確認された。

パドルAとパドルBは、有効容積率が相違するため、同一の供給量で鑑みた場合、滞留時間保有能力が相違する。言い換えれば、滞留時間を同一にする場合、処理能力が相違する。一方で前項のピストンフロー性能は、パドルAが最も優れた特性を示す。パドルの形状によりリアクタの特性を大きく変化させることができ、反応時間を優先するか、ピストンフロー性能を優先するか要求される品位に応じた使いわけが可能である。

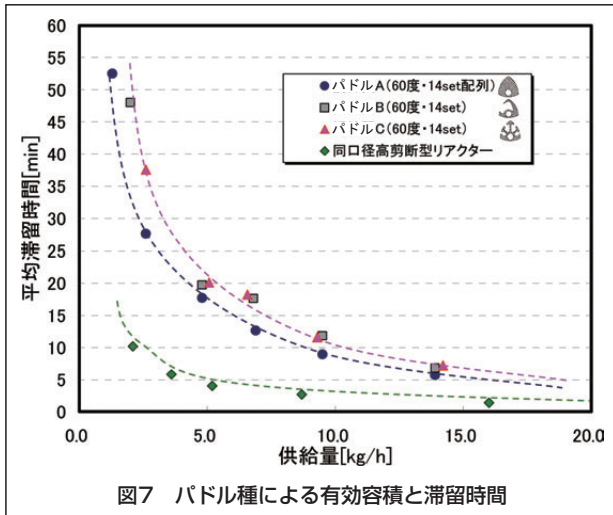


図7 パドル種による有効容積と滞留時間

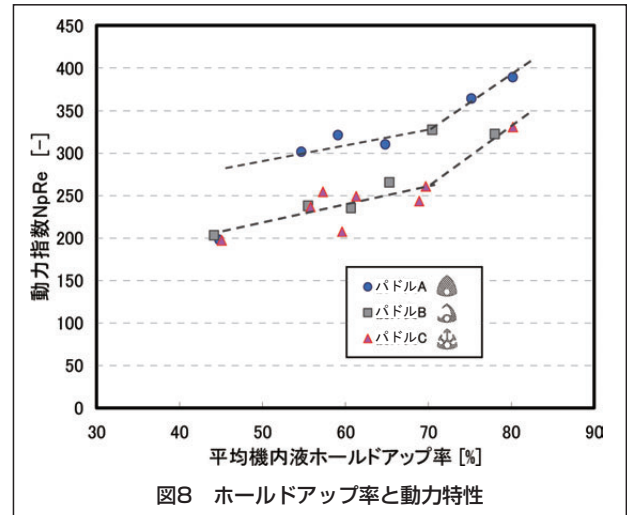


図8 ホールドアップ率と動力特性

4.4 動力特性

高粘度液の攪拌操作において注意すべき問題の一つとして、攪拌熱（せん断発熱）の除熱問題があげられる。高粘度液系では、低粘度液のように潜熱を利用した蒸発冷却方式を適用できる反応系は少なく、ジャケットからの除熱が主な冷却手段となる。攪拌動力のほとんどが攪拌熱として系内に添加されるため、除熱が不十分、または不均一な場合、製品の温度が上昇し、ゲル化や分子鎖の切断現象が発生するなど諸問題が発生する。上記問題に関与する装置の動力特性について、下記に示すような動力指数（ $Np \cdot Re$ ）で評価した。

攪拌消費動力 P (kW) 攪拌トルク T [N·m] は、(1) (2) 式のように表すことができる⁴⁾。

$$P = Np/102g_c \times \rho \times n^3 \times d^4 \times L \quad \dots (1)$$

$$T = P/1000 \times n \quad \dots (2)$$

ここで、 Np : 動力数 [-], ρ : 液密度 [kg/m³], n : 軸回転数 [S⁻¹], d : 翼径 [m], L : 有効長さ [m], g_c : 重力換算係数 [m/s²] である。

自由液面が大きく変化する横型リアクタでは、(3) 式に示すように動力数 Np とレイノルズ数 Re の積は一定となるため、 $Np \cdot Re$ が動力の指標となる。

$$P = (Np \cdot Re) \times n^2 \times d^2 \times L \times \mu \quad \dots (3)$$

$$Re = \rho \times n \times d^2 / \mu, \mu: \text{粘度 [Pa}\cdot\text{s]}$$

KRC ハイブリッドの動力特性を図8に示す。動力指数はパドルの形状と機内液ホールドアップ（以下 H.U）に依存する。H.U が70%を超過すると、動力指数の上昇度は大きくなり、H.U=40～60%の条件下においては $Np \cdot Re$ 数は約 200～320 程度であり、動力指数の上昇度は緩やかである。製品の温度・せん断に対する許容度に応じて、運転する H.U を設定することが必要となる。一般的に報告されている縦型リアクタである高粘度用ヘリカルリボン翼（パッチ）で約 880（2軸換算値）、出口開放系の押出機が1780程度^{2)~4)}であることを加味すると、約 1/3～1/7 となり、除熱に適した低せん断型のリアクタであるといえる。

5. 脱気操作への適用

重合後の脱モノマを実施した実験事例を報告する。高粘度物からの揮発性物質の除去操作における困難な点は、揮発性物質の蒸発は形成される気泡表面からのみ起こるが、粘度の上昇に伴い気泡の生成が起こりにくくなることにある。効率を高めるには、薄い膜に引き伸ばしたり、混合することによって気泡の形成と破壊を助ける必要がある。一方で、ポリマ溶液は濃度とそのときの温度に対して、特有の平衡蒸気圧を有する。FLORY-HUGGINGSの方法によれば^{6)~8)}、ポリマ溶液の蒸気圧カーブを用いて、無次元滞留時間後に到達可能な溶剤濃度を見積ることができる。外圧は可能な限り低く、溶液と蒸発空間の圧力差を大きく保つことが必要となる。これらのことから、数十 mg/L レベルの脱モノマ操作を高い効率で実施するためには、高い気密性、大きな自由液面変化、長い滞留時間を確保しながら、せん断発熱などでポリマの許容温度が超過しないようなバランスを保つことができる装置が有用となる。

市販のポリスチレン製品（スチレンモノマ濃度 288mg/L）を用いた脱モノマ試験を行った結果を図9に記載する。ポリスチレン中のスチレンモノマ濃度は、サンプルの凍結粉碎を行ったのち、メタノール溶媒に抽出して、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

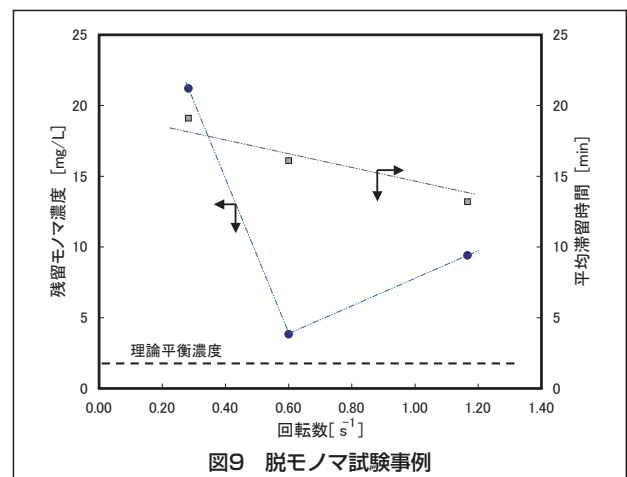


図9 脱モノマ試験事例

真空度 667Pa, 加熱温度 220°C の無次元滞留時間後の理論モノマ濃度は約 2.5mg/L となる。KRC ハイブリッドにて滞留時間を約 26 分確保したケースにて、概ね理論濃度に達することが確認された。表面更新効果と滞留時間に影響を及ぼす回転数にも当該処理に適正レンジがあることが確認された。

高い真空度を得るために、軸封部にはダブルメカニカルシールなどの軸シールを用いるのが一般的である。一方で従来の軸シール方式にて、所定の性能を維持するためには、シール液の管理、部品の摩耗を含めた高い保守管理が必要となる。この保守管理を容易にしながら高い真空度を得るために開発した隔壁型ギアボックスを図 10 に示す。

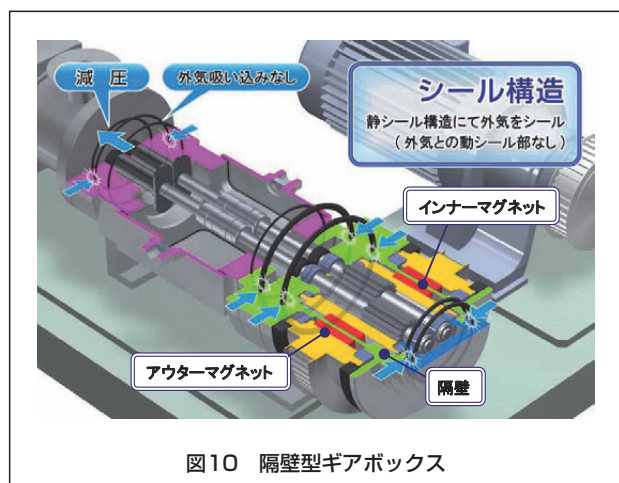


図10 隔壁型ギアボックス

隔壁型ギアボックスは、隔壁を介在させて2枚のマグネットを使用している。外側に配置したアウターマグネットを駆動させ、隔壁を通じて内側のインナーマグネットにトルクを伝達させたのち、ピニオンギアにより二軸に動力を分配する。本構造により駆動部を含めたりアクタ全体をコンパクトにパッケージングすることが可能となり、Oリングなどの静シールを主体とした容易なシール方式で、高い気密性を得ることが可能となる。

6. おわりに

本稿では当社が開発した新型セルフクリーニング式リアクタである KRC ハイブリッドリアクタの基本特性、並びに反応・脱モノマ操作への適用について述べた。

国内外の高分子業界におけるポリマの高品質・高機能化指向、新規重縮合系ポリマの開発や残存モノマの低減など高粘度リアクタに対する要求はますます厳しくなっている。

このような動向を念頭において、当社の中核装置である KRC ニーダを基軸に、KRC ハイブリッド、SCP、KEX エクストルーダなど、多彩なディメンジョンを有する特徴的な装置を駆使しながら、市場ニーズに対応した単体装置・プロセスの精錬化・開発に邁進する所存である。

参考文献

- 1) 佐伯康治 "ポリマー製造プロセスの課題", 化学装置, pp27-30, 1988
- 2) 高分子学会反応工学研究会編, "ポリマー製造プロセスにおける分離・後処理のアセスメント", 19981
- 3) 村上康弘 "ポリマーの複合化プロセスと将来展望", 化学装置, 1992, 1, pp63-69
- 4) "新補版 混合および攪拌", 化学工学社
- 5) 橋本健治 "反応工学", 培風館
- 6) Florry, J. Chem. Phys., 10, 51, 1942
- 7) Heil, A. I. Ch. E. Journal 12, 678, 1996
- 8) P. V. Dankwerts, Ind. Eng. Chem., 43, 1460, 1951

執筆者

蓬萊賢一

Kenichi Horai

1999 年入社

環境プラント・化学プロセスの設計・開発に従事



大濱徳也

Tokuya Ohama

2005 年入社

混練・粉体機械の設計・開発に従事



愿山靖子

Yasuko Yoshiyama

2004 年入社

化学プロセスの研究・開発に従事

