

反応槽のスケールアップにおける生産性向上と省エネ技術

Productivity Improvement and Energy-saving Technology on Reactor Scale-up



山部 芳*
Kaoru Yamabe



南 俊充*
Toshimitsu Minami

攪拌槽型反応機のスケールアップは、一般的に「幾何学的相似」「 P_v 値一定」で行われる。しかし、複雑な反応や高い製品品質を維持するためにはこれだけでは困難なケースもあり、敢えて幾何学的相似を崩す等、一工夫したスケールアップを行う必要が出てくる。このようなスケールアップが、混合性能、伝熱性能の増強を通じて生産性を向上させ、化学プロセスの省エネルギー化に寄与することが期待される。

Mixing reactors are generally scaled up by the principles of geometric similarity and of constant power per volume, i.e., constant P_v . However, complicated chemical operations and higher quality demands sometimes make the scale-up very difficult. In such cases, the reactor designs are required to intentionally break the geometric similarity restriction. Challenges to these reactor designs have shown that proper mixing intensification brings improved productivity to the process, as well as such challenges are expected to support energy saving activities in chemical process industry.

Key Words :

反応槽スケールアップ
省 エ ネ
乳 化 重 合
溶 液 重 合
懸 濁 重 合
ガ ス 吸 収

Scale up
Energy-saving
Emulsion polymerization
Solution polymerization
Suspension polymerization
Gas absorption

【セールスポイント】

・ 代表的なプロセスでの攪拌槽型反応機のスケールアップについて、実例を挙げて説明した。

ま え が き

反応機における省エネ技術とは、反応時間の短縮、後処理時間の短縮、収率向上、低動力化などが挙げられるが、これらを一言でまとめると、「生産性の向上」と言うことにほかならない。すなわち、「生産性の向上」を追求すれば、それはおのずと省エネ技術につながるものである。

一般には需要の増加に伴い、生産量の向上を目指

し、反応機をスケールアップし、大型化していく。一般的なスケールアップでは、攪拌槽や翼の形状は幾何学的相似を保ちながらサイズアップし、単位体積当たりの動力 (P_v 値) をスケールアップ前後で同じとすることで、基本的な攪拌の諸特性は保たれると言われている。ところが、この P_v 値一定でのスケールアップでは変化してしまうパラメータ、例えばせん断速度や、単位体積当たりの伝熱面積等に

よって、所望のスケールまでスケールアップできず、限界に至るケースが発生する。

このように、一般的な手法ではスケールアップ限界に至ったとき、当社がどのような方法で解決してきたかを以下に紹介する。

1. 乳化重合機のスケールアップ

乳化重合では、界面活性剤を使用し、水連続相にモノマ油相を分散する。その分散時に、動力を下げ過ぎるとモノマ油相が水の上に分離し、その界面にポリマが捕捉され、凝集し続ける。反対に動力を上げ過ぎると、形成されたミセルが物理的にせん断を受け、ミセル同士が凝集する、せん断凝集が発生する。したがって、一定以上の動力を与え、良好な分散状況を維持しながら、せん断力を掛過ぎない攪拌が安定したエマルションを形成する上で重要となる。

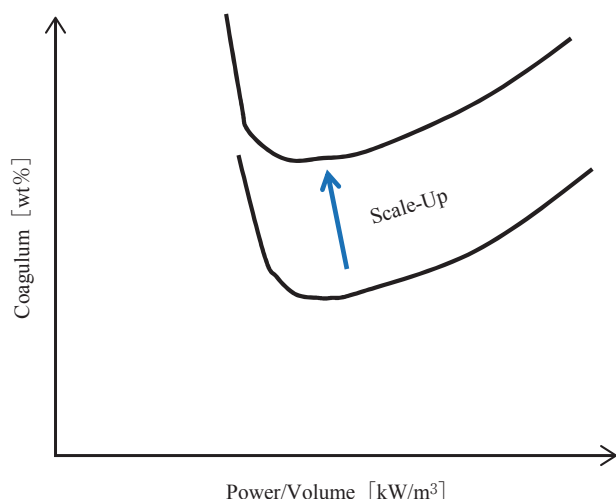


図1 スケールアップ時のコアギュラム発生量の変化

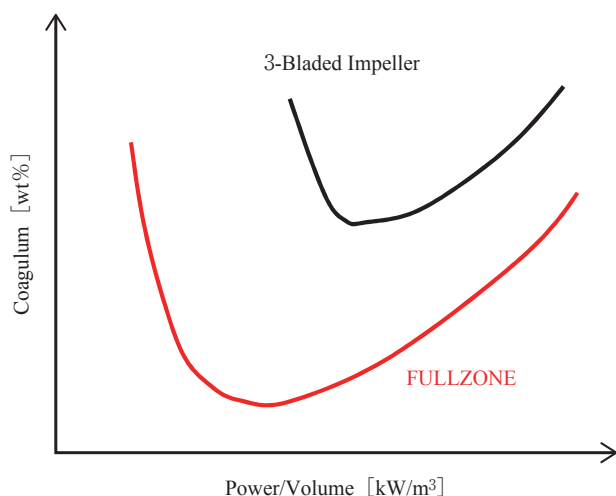


図2 翼の形状によるコアギュラム発生量の変化

1.1 SB ラテックス

ラテックスの重合においても、一般には P_v 値一定でスケールアップするが、 P_v 値一定でスケールアップすると、翼周端速度はスケールが大きくなるほど、高くなる。したがって、コアギュラム（凝集物）の発生量は図1に示すように、スケールアップすると増加する傾向となるため、ある一定のスケール以上にはスケールアップできなくなる。

従来はこのようなラテックスの製造は3枚後退翼で行われていたが、これと比較してフルゾーンでは、図2に示すように、混合性能が著しく向上することで、より低い動力（ P_v 値）でモノマ油相の分散が可能であるため、凝集物が急増する下限の動力が著しく低下した。また、低い回転数で高い動力を得られることから、動力を上げても、3枚後退翼と比較して翼周端速度は低いため、コアギュラムの発生を抑えることができた。

この特性を生かし、45 m³ 重合機の攪拌翼をフルゾーンに変更することで、付着改善に成功した事例もある。

1.2 アクリル樹脂

アクリル樹脂重合機では、スケールアップ時に槽底部への付着が見られた。これは、スケールアップ時にせん断速度が上がったことによるせん断凝集が発生したものと考え、翼下部と、槽との隙間でのせん断速度をスケールアップ前後で同じとすべく、 $\pi nd/b$ （ n ：回転数、 d ：翼スパン、 b ：翼下部と下鏡の隙間）の比を一定になるよう、図3のように幾何学的相似を崩し、翼を改造したところ、付着が解消された。このように、同じ翼でも幾何学的相似条件を僅かに変化させることで解消した事例もある。

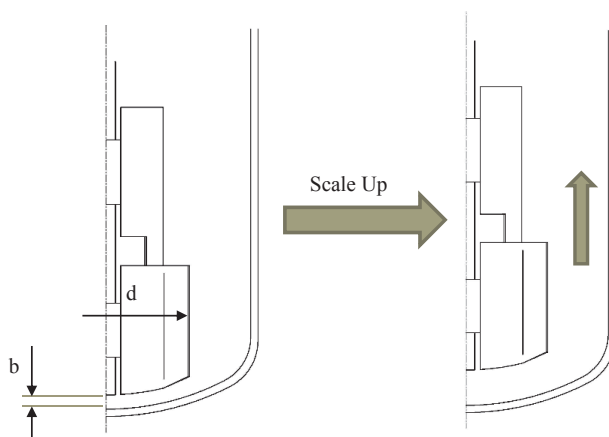


図3 アクリル樹脂重合機のスケールアップ

表1 スケールアップファクタ

(a) 幾何学的相似； $P_v = \text{一定}$

V_r	槽 径	冷却面積	翼スパン	回転数	翼先端速度	吐出量	Q_v	He
	$V_r^{1/3}$	$V_r^{2/3}$	$V_r^{1/3}$	$V_r^{-2/9}$	$V_r^{1/9}$	$V_r^{7/9}$	$V_r^{-2/9}$	$V_r^{2/9}$
5	1.71	2.92	1.71	0.70	1.20	3.50	0.70	1.43
10	2.15	4.64	2.15	0.60	1.29	5.99	0.60	1.67
100	4.64	21.54	4.64	0.36	1.67	35.94	0.36	2.78

(b) 幾何学的相似； $Q_v = \text{一定}$

V_r	槽 径	翼スパン	回転数	翼先端速度	P_v	吐出量	Q_v	He
	$V_r^{1/3}$	$V_r^{1/3}$	V_r^0	$V_r^{1/3}$	$V_r^{2/3}$	V_r	V_r^0	$V_r^{2/3}$
5	1.71	1.71	1.00	1.71	2.92	5.00	1.00	2.92
10	2.15	2.15	1.00	2.15	4.64	10.00	1.00	4.64
100	4.64	4.64	1.00	4.64	21.54	100.00	1.00	21.54

(c) P_v , Q_v 一定

V_r	槽 径	翼スパン	回転数	翼先端速度	P_v	d/D	Q_v	He
	$V_r^{1/3}$	$V_r^{1/2}$	$V_r^{-1/2}$	V_r^0	V_r^0	$V_r^{1/6}$	V_r^0	V_r^0
5	1.71	2.24	0.45	1.00	1.00	1.31	1.00	1.00
10	2.15	3.16	0.32	1.00	1.00	1.47	1.00	1.00
100	4.64	10.00	0.10	1.00	1.00	2.15	1.00	1.00

2. 懸濁重合機（ポリ塩化ビニル）のスケールアップ

懸濁重合重合機の代表でもある PVC 重合機のスケールアップは、当社スケールアップ技術の歴史でもある。3 700 gal (14 m³) の GL 製重合機から始まった当社製 PVC 重合機は現在、ステンレスクラッド製150 m³クラスまで大型化に成功している。

このスケールアップの際に問題となった事象を、撹拌面と、ハード面とを分類して、以下に紹介する。

2.1 撹拌面の課題

PVC 重合機の中で行われる反応工程としては、
初期：VCM 混合液中に分散剤を加え、撹拌による適正な液滴の形成を促進しながら反応開始温度まで加熱昇温を行う

中期：VCM の重合が進行する過程であり、重合熱が発生する

後期：生成した PVC スラリを適度に造粒しながら重合反応を終了させる

であり、PVC 重合機、すなわち懸濁重合法における撹拌の主たる目的は、次の3点と考える。

① 水相中のモノマを微小な液滴に均一分散・懸濁（液液撹拌）

② 重合反応缶内で温度ムラが生じない十分な撹拌（液液撹拌）

③ 高濃度スラリの混合と造粒（固液撹拌）

撹拌槽における基本的な諸特性が P_v 値によって決められることが多いため、幾何学的相似、 P_v 値一定というスケールアップ法が多く採用される。しかしこのスケールアップ法には種々の課題がある。

表1に、低粘度乱流撹拌槽におけるスケールアップにおいて、幾何学的相似条件、 P_v 値一定条件、 Q_v （単位体積当たりの吐出循環流量）値一定の3条件から、2つの条件を選択した場合の手法を示した。懸濁重合法に必要な幾何学的相似、 P_v 値一定によるスケールアップでは表1に示すように、循環頻度の減少、翼先端速度の増大、単位容積当たりの伝熱面積の低下がある。PVC 樹脂の粒度分布は、分散剤、翼周速、循環頻度の影響を受ける。スケールアップで周速が上がり、循環頻度が下がると分散剤を増して平均粒度を保持すると言われている。周速を抑制し、循環頻度を保つスケールアップを行えば粒度分布の保持が容易になる。

PVC 重合機で特に重要な管理ポイントとなるのが重合熱の除去である。上述のとおり、PVC 重合機のスケールアップでは伝熱面積が減少する。これ

を補うために、重合槽上部にリフラックスコンデンサを設置することが多く、この凝縮還流されたモノマを速やかに引込む必要があり、引込み不足であれば品質の低下が懸念される。軽液の引込みについては、スケールアップ前後で自由表面形状を維持する攪拌フルード数 Fr を一定にする必要があるが、 Pv 値一定ではこの Fr 数も低下する。一方、還流モノマの分散を重視し、 Fr 数を一定にするスケールアップを行えば、翼周速がさらに増大し、分散剤を増量しても粒子性状を維持することがさらに難しくなる。

PVC 重合機の種々の要求事項は、幾何学的相似、 Pv 一定のスケールアップで満たすことができない。スケールアップ比の増大と並行して、この認識が業界に広まり、従来と異なるスケールアップへと展開するに至った。こうして槽径に対する翼スパンや翼巾、また翼枚数を調整することで、低下する Qv 、 Fr 数を改善していくスケールアップ法が試みられ、当社は PVC 重合機として 150 m^3 クラスまで、10倍以上のスケールアップの実績を作り出している。

2.2 ハード面の課題

2.2.1 材質および表面仕上げ

PVC 重合槽の抱える大きな問題点として、「付着」が挙げられる。懸濁重合は付着との戦いと言っても過言ではない。

これはスケールアップする上でも大きな障害となった。グラスライニング製であれば、付着は大きな問題では無かったが、缶体の大型化に伴い、グラスライニング製重合槽の製作限界となった。ステンレスクラッド鋼を使用すればさらなる大型化は物理的には可能であり、伝熱性能もグラスライニング製と比して向上するが、付着の問題が残る。したがって、この問題の解決は大型化のためには不可避であった。そこで、ステンレスクラッド鋼の表面仕上げを一般的なバフ研磨（物理的研磨）ではなく、浸漬法による電解研磨を施工したところ、PVC ポリマの付着のしにくさ、また、付着したポリマの除去が容易となるなどの効果が顕著に現れた。図4に示すようにこれは、バフ研磨時にできる無数の凹凸が非常に鋭利なものであったものが、それを電解研磨することで凹凸の深さは大きくは変わらないが、エッジが取れて滑らかになることが付着低減につながったものである。

また、時代を同じくして、付着防止剤の性能が著しく向上したこともステンレスクラッド鋼の採用への追い風となった。

こうしてステンレスクラッド鋼を採用したことで、前述のスケールアップに伴う伝熱面積の不足の問題も hw （伝熱壁伝熱係数）の向上により改善され、さらなる大型化に成功した。

2.2.2 下部攪拌

1963年頃、アメリカのPVCメーカーが下部攪拌方式を開発中であるとの情報を得て、当社は客先とともにこの方式の開発を進めた。下部攪拌ゆえ、軸封も下部にあるため、軸封部の間隙に異常な重合物が発生するなどの問題点を、試行錯誤を繰り返して一つ一つ克服した結果、1965年に実用化させた。

一般的な攪拌機付反応機は、構造の単純化のため、缶体の上部に伝動装置を設置して使用されるが、下部攪拌はこれを缶体の下側に持ってくる、というものである。下部攪拌によるメリットは、

- ① 軸径が小さく経済的（上部攪拌と異なり、荷重点までの距離が短いため）
 - ② 攪拌軸への付着防止（液面部に軸が無く、重合物の付着が減少）
 - ③ 缶体上部にモータ・減速機等重量物を搭載する必要がなくなり、リフラックスコンデンサの設置が容易
 - ④ 高圧洗浄機の設置が容易
- が挙げられる。

大型化に伴い、上部攪拌では軸径が大きくなり、メカニカルシールの製作限界に近づいていたため、①のメリットは有効な救済となった。重合熱除去性能の改善にも寄与している。③のメリットに加え、④のメリットにより、缶内付着物に対する洗浄効率の向上により his （プロセス流体側汚れ係数）を改善することができ、各バッチ時間が短縮され、生産性がさらに向上した。また、②のメリットによるフィッシュアイの低減でPVCの品質向上にも役立つ等、下部攪拌はPVC重合機に最適なレイアウトとなった。

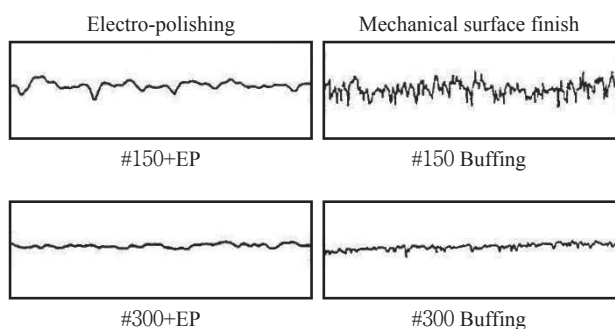


図4 表面仕上の種類による表面粗さの違い

2.2.3 内部ジャケット

大型化に伴う伝熱の問題はリフラックスコンデンサの大型化で解決されるが、リフラックスコンデンサから凝縮して落下するモノマの引き込みが激しい攪拌を必要とするレベルに達すると、PVC粒子の性状を所定の範囲内に維持することが困難になる。粒子性状の制御の観点からは、ジャケットでの顕熱除熱量を増やすことが望ましいと考えられている。

ジャケットでの除熱量を高めるには以下の2つの課題がある。

重合機には、スパイラル邪魔板付ジャケットの採用が一般的であるが、製作工程上、本体またはジャケットのどちらかに邪魔板を取付け、他端は溶接されないため、若干の隙間が残る。この隙間から冷却水がショートパスして伝熱性能を低下させるため、隙間が小さいほど伝熱係数は向上する図5が、現実にはその隙間を小さく製作するのは難しく、構造上、0になることはありえない。これがジャケット構造における第1の課題である。

第2の課題として、スケールアップに伴う板厚の増加が挙げられる。PVC重合槽は、設計圧力1 MPaを超える高圧の容器であり、伝熱面となる缶壁の板厚は槽径に比例して増える。スケールアップに伴い、A/V比の低下だけでなく、缶壁の伝熱抵抗が増大し、総括伝熱係数は低下する。このため、高張力鋼を使用し、板厚を薄くするのが一般的であるが、それだけではスケールアップに伴うA/V比低下を補うほどの改善は難しい。

この2つの課題を同時に解決したのが内部ジャケット構造である。図6に内部ジャケット構造の模

式図を示す。

ジャケットは通常、圧力容器の外側に付くが、内部ジャケットは本体胴の内面にスパイラル状の仕切りを有する冷却水用の流路を設けたものである。

重合機の内圧は本体胴で保持し、かつスパイラル邪魔板による支持効果のため、伝熱面としての内部ジャケット胴の板厚を薄くできる。また、流路を一般的なスパイラル邪魔板より狭くすることで流速を高め、さらに、完全に独立した流路とすることで「隙間0」を達成した。これらにより、総括伝熱係数は著しく向上し、表2に示すように、100 m³の缶体における総括伝熱係数で、1 000 kcal/m²・h・℃を

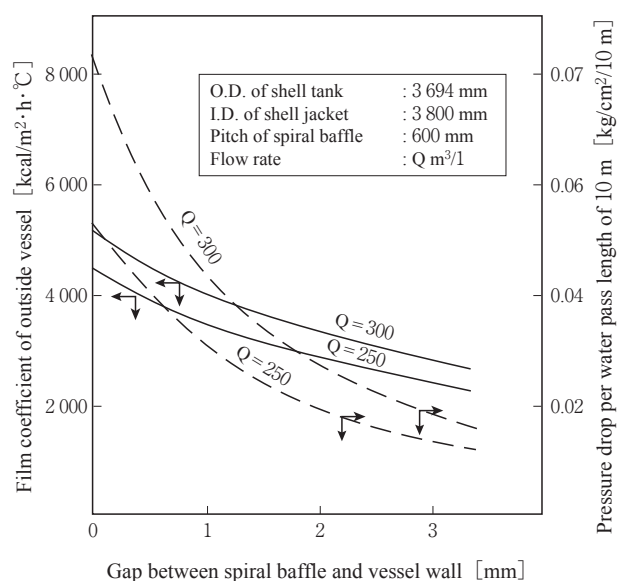


図5 スパイラル邪魔板隙間の伝熱性能におよぼす影響

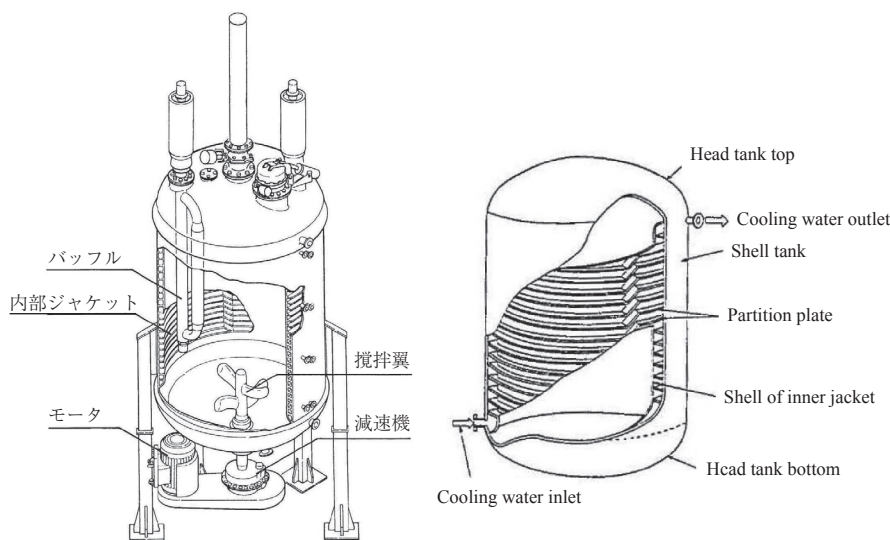


図6 内部ジャケット構造概略図

表2 ジャケットの形式と伝熱係数

	Conventional type	Improved type (A)	Improved type (B)
Description	Shell tank with spiral baffle jacket	Shell tank of high tensile strength steel and thin cladding	Inner jacket with Ni-plating
Shell tank Material	(SUS + SPV355) Clad steel	(SUS + SPV490 + SUS) 3 layer clad steel	(SUS + SPV355) Clad steel
Thickness [mm]	25 (3+22)	19 (1.5+17+0.5)	9 (2+7)
Corrosion allowance [mm]	1.0	0	0
Fouling resistance on inside of shell: h_i [kcal/m ² · h · °C]	∞	∞	∞
Film coefficient of fluid inside shell: h_i [kcal/m ² · h · °C]	2 900	2 900	2 900
Resistance of shell wall: h_w [kcal/m ² · h · °C]	1 400	1 800	3 310
Film coefficient of fluid outside shell: h_o [kcal/m ² · h · °C]	4 000	4 000	4 000
Fouling resistance on outside of shell: h_o [kcal/m ² · h · °C]	2 500	10 000	10 000
Overall heat transfer coefficient: U [kcal/m ² · h · °C]	585	799	1 003

達成した。このように内部ジャケット化は、PVC重合槽の大型化において、有効な手段となった。

3. 溶液重合機のスケールアップ

溶液重合での希少なスケールアップ例として、「混合時間一定」のケースがある。

通常、幾何学的相似、混合時間一定でスケールアップするには、回転数一定となるため、 P_v が過大となり、コスト面での実現性が著しく低い。

この実現のためには、同等の攪拌動力で、混合時間が短くなる高効率な攪拌翼が必要となる。

たとえば、10 m³ から50 m³ へのスケールアップを考えたとき、傾斜パドル翼での混合時間は、スケールアップ前で7.0秒とすると、これを幾何学的相似、 P_v 一定で50 m³ にスケールアップすると、9.4秒となる。なお、幾何学的相似を維持して7.0秒を実現するには、約2.4倍の動力が必要となる。これを、フルゾーン翼に変更してスケールアップすれば、同じ P_v で6.7秒となり、傾斜パドル翼の10 m³ 反応機における混合時間以下での混合が可能となる。

このように、攪拌翼をフルゾーンに変える（幾何学的相似を大きく崩す）ことで、混合時間は著しく改善され、スケールアップ後もスケールアップ前の混合時間を維持することができた。

4. ガス吸収反応機のスケールアップ

ガス吸収反応には、Rushton 型ディスクタービン翼の使用が一般的である。この攪拌翼は、ディスクでガスをホールドし、小さなスパンで6枚のブレードのついた翼を高回転で回転させるため、気泡の微細化能力が高く、ガス吸収に適した翼である。しかしながら、近年のファイン化に伴い、以下の問題が指摘されている。

- ① 通気量依存性の高い物質移動速度係数 (kLa)
 - ② 全体混合性能の低さ
 - ③ スパージャリング内への固着に起因するコンタミ
 - ④ セン断による培養時の菌体・触媒の活性低下
- これらを、攪拌翼をフルゾーンに変更することで大きく改善した例を挙げる。

4.1 通気量依存性

タービン翼はスパージャリング等により、相当量のガスを槽底から吹込むことで良好なガス吸収性能を発揮する。水素ガス等の循環困難なガスの吸収では、反応で消費された分しか槽底から供給できない。バッチ反応の初期で反応速度が大きな場合は良好なガス吸収速度を期待できるが、バッチの後期で反応速度が低下し、通気量が減少してガス吸収速度が低下すると、悪循環に陥ることがある。この種の

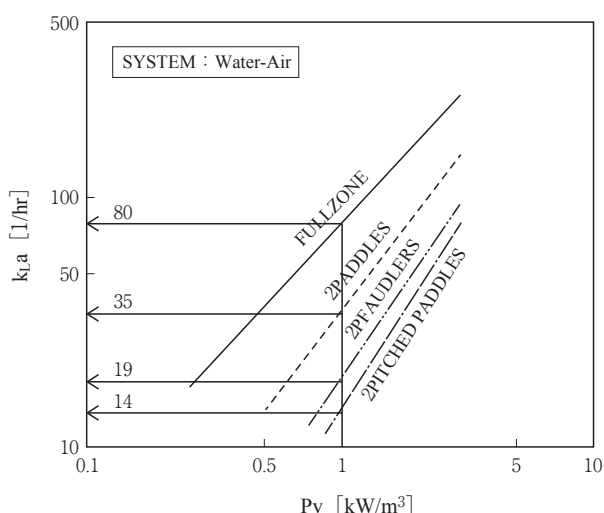


図7 無通気での各翼の k_{La}

適用では、液表面からの巻込みを考慮した設計とすべきであり、液レベルにより翼の高さを調整する手間が必要になる。

また、スケールアップの際、通気量は単位体積当たりの通気量（VVM: volume per volume per minute）一定で行われることが多いが、 P_v はスケールアップの際、空塔線速一定で維持されるため、VVM一定では通気量が大きくなり、攪拌動力が低下し、 P_v 不足に陥るケースもある。

上記のような不具合がフルゾーンで改善される。まず、フルゾーンでは、図7に示すように、表面ガス吸収性能が高いため、必ずしも通気が必要とならない。終始反応速度にのみ依存したガス吸収性能を得ることができる。また、通気時の動力低下も少ないため、動力不足にも陥りにくい。

4.2 混合性能

タービン翼では混合性能の低さも問題となる。一般にガス吸収反応機では、ガスの滞留時間保持のた

め、縦長のプロポーションとなるケースが多い。この場合、攪拌翼は多段に設置される。このため、翼間に混合不良部ができやすく、また、少しでも粘度が高くなると、ドーナツリング状に停滞する混合不良部もできやすい。

4.3 スパージャーリング由来のコンタミ

タービン翼でのガス吸収反応は前述のように、通気を前提とするため、スパージャーリング等の缶内部品が必要となる。排出時、リング内に液が残留し、固着してコンタミの原因となる。フルゾーンであれば、通気無の対応で防止できる。

4.4 セン断力

タービン翼は、小スパンの翼を高速回転させ、強いせん断力を与えることでガス分散を行う。しかしながら、このせん断力によって、触媒の活性が低下したり、培養槽であれば、菌体の活性が低下する等の不具合が発生するケースもある。

フルゾーンであれば、同じ動力で、タービン翼よりもかなり低回転であることや、後退翼であることなどから、低いせん断力で、同等以上の k_{La} が得られるため、このようなケースの改善も可能である。

むすび

当社の取扱う反応機の場合、「生産性の向上」を追求することで、省エネに貢献する。

当社の取組みとしては、より高い生産性を見込める反応機をめざし、顧客のニーズや反応にマッチしたスケールアップファクタを見出し、提案して行くことがもっとも省エネにつながるものとして、今後事業活動を展開して行く。

【参考文献】

- 1) 東海化学工業会セミナー「攪拌槽のスケールアップと省エネ化への工夫」要旨集 (2013)
- 2) 橋本健二：工業反応装置、培風館、(1984)
- 3) 神鋼パンテック技報 vol.41 No.2 (1998/3)
- 4) 神鋼ファウドラ技報 vol.32 No.3 (1988/12)

*プロセス機器事業部 技術部 装置設計グループ