JAERI-M
5542

開発試験装置-PICWによるエチレンの放射線重合(II)

(運転結果と考察)

1974年2月

渡辺博正・中島隼人・八木敏明・渡辺光崇・丸山真策
諏訪　武・山口康市・須郷高信・栗原寛人・丸山義雄*
児玉厚郎*・東平正道*・和田　武*・島田武雄*・泉類詩郎*
大田黒寛治*・町　末男・武久正昭

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は，日本原子力研究所がJAERI-Mレポートとして，不定期に刊行している研究報告書です．入手，複製などのお問合わせは，日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて，お申しこしください．

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

JAERI-M 5542

開発試験装置－ＰＩＣＷによるエチレンの放射線重合・(II)
（運転結果と考察）

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

渡辺　博正・中島　隼人・八木　敏明
渡辺　光崇・丸山　真策・諏訪　武
山口　康市・須郷　高信・栗原　寛人
丸山　義雄[1]・児玉　厚郎[1]・東平　正道[2]
和田　武[3]・島田　武雄[4]・泉類　詩郎[5]
大田黒寛治[6]・町　末男・武久　正昭

（１９７４年１月９日受理）

昭和４４年１２月から約２年間にわたり，内容積５０ℓの中心線源型濡壁反応器を有する開発試験装置－ＰＩＣＷを用いて，第３ブタノール水溶液を反応媒体としたエチレンの放射線重合プロセスの開発研究を行なった。

反応圧力１０５～４００kg/cm²·G，反応温度３０～８０℃，平均線量率4×10^{4}～1.9×10^{5} rad/hr，反応層中のエチレンモル分率0.３４～0.７７の条件下で４４回の実験を行ない，4.７～１６.８ g/ℓ·hr の重合速度で$1.3\sim8.9\times10^{4}$ の数平均分子量を有する微粉末状ポリエチレンを，１回の運転につき数kgから数十kgを得た。

また，重液相循環方式によるポリマーの付着防止技術が確立し，装置の長時間連続運転が可能になるとともに，中心線源方式の採用による放射線利用効率の向上が達成された。

この結果，ポリエチレンの融点以下の反応温度で，直接微粉末状ポリエチレン（タカセン®）を製造する新規の放射線重合プロセスが完成した。

---

(1) 旭ダウ　(2) 出光興産　(3) 住友化学　(4) 三菱油化　(5) 昭和電工　(6) 三井石化

JAERI-M 5542

Radiation-Induced Polymerization of Ethylene with the Pilot Plant PICW

Part II

Hiromasa Watanabe, Hayato Nakajima, Toshiaki Yagi, Terutaka Watanabe, Takeshi Suwa, Kouichi Yamaguchi, Takanobu Sugo, Hirondo Kurihara, Yoshio Maruyama, Atsuro Kodama, Masamichi Touhei, Takeshi Wada, Takeo Shimada, Shiro Senrui, Kanji Otaguro, Sueo Machi and Masaaki Takehisa.

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received January 9, 1974)

Research and development have been carried out since December 1969 on the radiation polymerization of ethylene in aqueous solution of tert-butyl alcohol with the pilot plant PICW of a central source wet-wall type reactor of 50 liter.

Forty-four runs of experiment were made at pressures 105 - 400 kg/cm^2, temperatures 30° - 80°C, mean dose rates 4×10^4 - 1.9×10^5 and ethylene mole fractions in the reaction zone 0.34 - 0.77. Several to several tens kilograms of powder polyethylene was produced in each run. The space time yield of polymer was 4.7 - 16.8 g/l.hr and the molecular weight of polymer could be controlled in 1.3×10^4 to 8.9×10^4.

The prevention of polymer from its deposition onto the reactor wall was achieved by circulating the liquid, mostly water, on reactor wall. Feasibility of the extended-period operation was confirmed. High energy utilization efficiency was attained by locating the radiation source in the middle of reactor.

The radiation process to produce powder polyethylene at temperatures below the melting point has been thus achieved.

目　　次

1. 緒　言 …… 1
2. 実　験 …… 1
2.1 重合反応装置 …… 1
2.2 原料 …… 3
2.3 運転 …… 5
2.4 測定 …… 7
3. 結　果 …… 8
3.1 試運転 …… 8
3.2 PICW-1の運転 …… 10
3.3 PICW-2の運転 …… 14
3.4 PICW-3-1～3-2の運転 …… 15
3.5 PICW-4-1～4-2の運転 …… 20
3.6 PICW-5の運転 …… 26
3.7 PICW-6-1～6-2の運転 …… 29
3.8 PICW-7～8の運転 …… 31
3.9 PICW-9～10の運転 …… 38
3.10 PICW-11～13の運転 …… 40
3.11 PICW-14～15の運転 …… 46
3.12 PICW-16～19の運転 …… 49
3.13 PICW-20～21の運転 …… 54
3.14 PICW-22～24の運転 …… 56
3.15 PICW-25～27の運転 …… 61
3.16 PICW-28～32の運転 …… 68
3.17 PICW-33の運転 …… 74
3.18 PICW-34～40の運転 …… 77
3.19 PICW-41～42 …… 80
3.20 PICW-43～44 …… 85
4. 考　察 …… 91
4.1 装置および制御上の問題 …… 91
4.2 反応器壁へのポリマーの付着 …… 92
4.3 運転データの信頼性 …… 93
4.4 装置の安全性 …… 93
5. 結　言・謝　辞 …… 95

1. 緒　言

本報告は，昭和４４年末に完成した重液相循環式エチレン放射線重合開発試験装置（以下，開発試験装置－ＰＩＣＷと呼称する）の運転に関する記録である。

重液相循環方式による放射線重合プロセスの確立は，１０ℓ濡壁反応器を用いた中間規模試験装置[1]（開発試験装置－ＰＣＷと呼称）による多くのTrial and Errorの積重ねの成果であり，開発試験装置－ＰＩＣＷは，重液相循環方式によるポリマーの付着防止技術の確立とその有用性の確認，中心線源使用時の反応工学的解析，さらには，生成ポリエチレン（タカセン®）の用途開発を目的とした研究開発を実施するのに必要な大量試料の製造など，多くの目的をもって建設されたものである。

本装置は，昭和４４年１２月の試運転に成功して以来，約２年間にわたって４４回の運転を実施し，多くの試料を製造するとともに，貴重な運転データやノウハウを得た。

本装置による運転結果の反応工学的解析およびタカセン®の物性と用途開発の研究成果については別に報告するが，本報告では，これらの研究成果の基礎となる運転の生データを中心に収録し記録に残すとともに，開発試験装置－ＰＩＣＷの運転の目的，運転準備作業，運転の経過についても詳述した。また，本装置の運転技術上の問題，装置のトラブルとその原因，反応器壁へのポリマーの付着防止効果および運転データの信頼性について検討し，考察したものである。

本報告の内容は，科学的価値には乏しいと思われるものの，本規模のパイロットプラントの運転経験をなまに近い形で記録にとどめ，これを公開することは，開発研究にたずさわった者の責務でもあり，また，技術的には十分に意義のあることと考え，ここに報告するものである。

2. 実　験

2.1　反応装置（開発試験装置－ＰＩＣＷ）

2.1.1　反応装置の概要

開発試験装置－ＰＩＣＷは大別して，(a)　原料供給系（エチレンローダー，エチレンタンク，ガス圧縮機など）　(b)　反応媒体供給系（媒体脱酸素タンク，媒体供給ポンプなど）　(c)　反応系（反応器など）　(d)　分離，減圧系（高圧分離器，減圧バイブ，中圧分離器など）　(e)　循環系（重液相循環ポンプ，軽液相循環ポンプなど）　(f)　後処理系（蒸留器，ポリマー浮上分離装置など）から成る。各機器をエリア毎に配置した実験装置概略図を図１に示す。

2.1.2　反応器の概要

実験に用いた反応器は内容積５０ℓの濡壁式反応器で，反応器中心部にはコバルト６０線源収納用の内筒が付属し，内部には掻取羽根が取付けられている。掻取羽根はメカニカルシール（Ｍ３０１）でシールされたシャフトを通してオイルトルクモーター（M302）により回転するようになっている。また，メカニカルシール（Ｍ３０１）の軸封，潤滑，除熱等のための装置（軸封液圧入装置と呼称す

1. 緒　言

本報告は，昭和４４年末に完成した重液相循環式エチレン放射線重合開発試験装置（以下，開発試験装置－ＰＩＣＷと呼称する）の運転に関する記録である。

重液相循環方式による放射線重合プロセスの確立は，１０ℓ濡壁反応器を用いた中間規模試験装置[1]（開発試験装置－ＰＣＷと呼称）による多くのTrial and Errorの積重ねの成果であり，開発試験装置－ＰＩＣＷは，重液相循環方式によるポリマーの付着防止技術の確立とその有用性の確認，中心線源使用時の反応工学的解析，さらには，生成ポリエチレン（タカセン®）の用途開発を目的とした研究開発を実施するのに必要な大量試料の製造など，多くの目的をもって建設されたものである。

本装置は，昭和４４年１２月の試運転に成功して以来，約２年間にわたって４４回の運転を実施し，多くの試料を製造するとともに，貴重な運転データやノウハウを得た。

本装置による運転結果の反応工学的解析およびタカセン®の物性と用途開発の研究成果については別に報告するが，本報告では，これらの研究成果の基礎となる運転の生データを中心に収録し記録に残すとともに，開発試験装置－ＰＩＣＷの運転の目的，運転準備作業，運転の経過についても詳述した。また，本装置の運転技術上の問題，装置のトラブルとその原因，反応器壁へのポリマーの付着防止効果および運転データの信頼性について検討し，考察したものである。

本報告の内容は，科学的価値には乏しいと思われるものの，本規模のパイロットプラントの運転経験をなまに近い形で記録にとどめ，これを公開することは，開発研究にたずさわった者の責務でもあり，また，技術的には十分に意義のあることと考え，ここに報告するものである。

2. 実　験

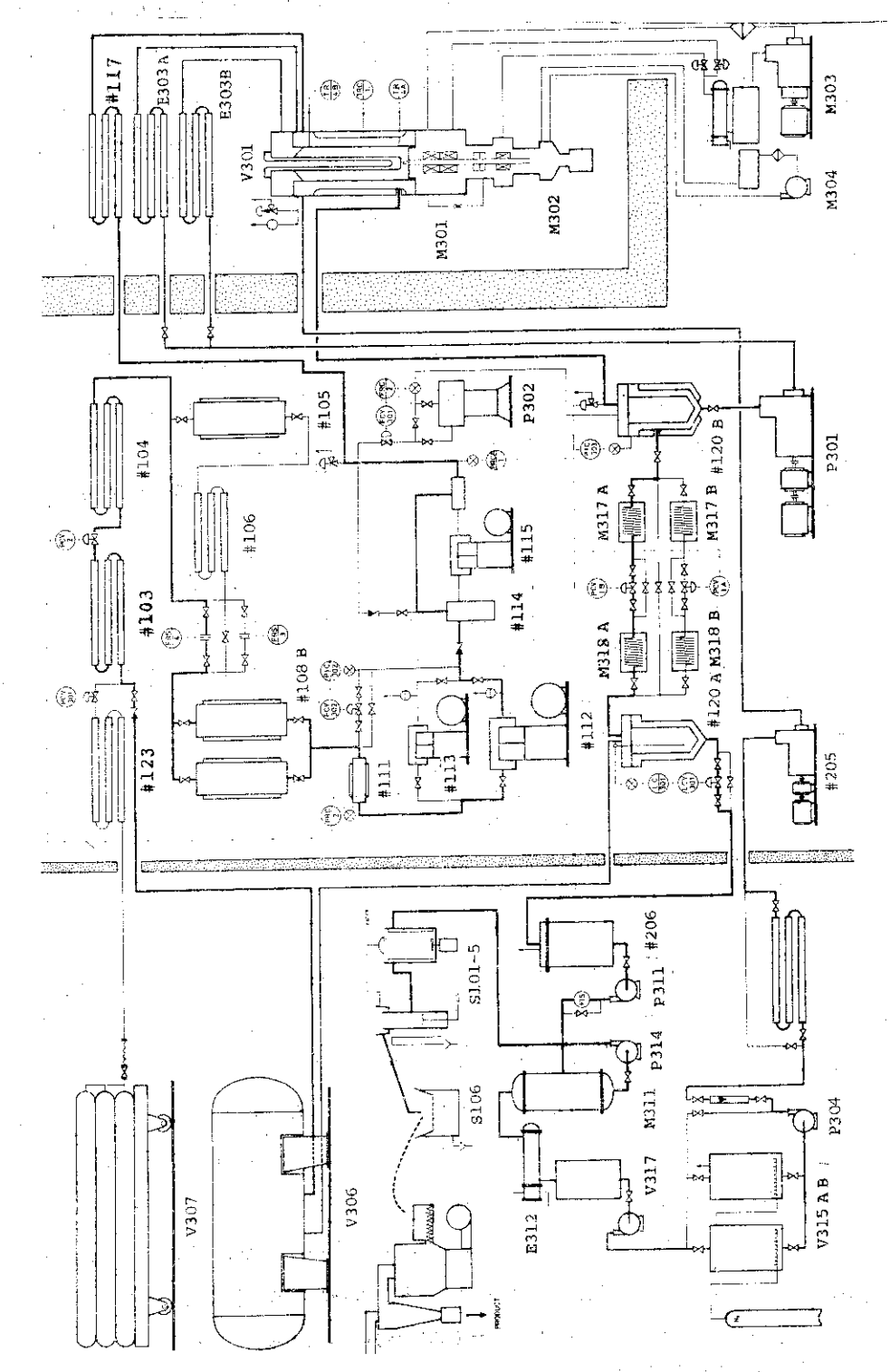
2.1　反応装置（開発試験装置－ＰＩＣＷ）

2.1.1　反応装置の概要

開発試験装置－ＰＩＣＷは大別して，(a)　原料供給系（エチレンローダー，エチレンタンク，ガス圧縮機など）　(b)　反応媒体供給系（媒体脱酸素タンク，媒体供給ポンプなど）　(c)　反応系（反応器など）　(d)　分離，減圧系（高圧分離器，減圧パイプ，中圧分離器など）　(e)　循環系（重液相循環ポンプ，軽液相循環ポンプなど）　(f)　後処理系（蒸留器，ポリマー浮上分離装置など）から成る。各機器をエリア毎に配置した実験装置概略図を図１に示す。

2.1.2　反応器の概要

実験に用いた反応器は内容積５０ℓの濡壁式反応器で，反応器中心部にはコバルト６０線源収納用の内筒が付属し，内部には掻取羽根が取付けられている。掻取羽根はメカニカルシール（Ｍ３０１）でシールされたシャフトを通してオイルトルクモーター（M302）により回転するようになっている。また，メカニカルシール（Ｍ３０１）の軸封，潤滑，除熱等のための装置（軸封液圧入装置と呼称す



#103	エチレン予熱器
#104	エチレン予熱器
#105	酸素除去塔
#106	エチレン予熱器
#108AB	水分除去塔
#111	バッファータンク#1
#112	始動用圧縮機
#113	メイクアップ圧縮機
#114	バッファータンク#2
#115	ガス循環圧縮機
#116	バッファータンク#3
#120A	中圧分離器
#120B	高圧分離器
#123	エチレン予熱器
#117	エチレン熱交換器
#205	媒体供給ポンプ
#206	低圧分離器
V301	反応器
V302	エチレンタンク
V307	エチレンローダー
V315AB	媒体脱酸素タンク
V317	媒体受槽
P301	重液相循環ポンプ
P302	軽液相循環ポンプ
P304	媒体循環ポンプ
P311	スラリーポンプ
P314	スラリーポンプ
E303AB	重液相熱交換器
E304	媒体熱交換器
E312	媒体蒸縮器
M301	メカニカルシール
M302	オイルトルクモーター
M303	軸封機圧入装置
M304	油圧発生装置
M311	遠心分離機
M312	ポリマー乾燥機
M317AB	減圧バイアル
M318AB	減圧バイアル
S101~5	浮上分離装置
S106	ポリマー受槽

図1 実験装置概略図

る）が設置されている。反応器の詳細図を図２に示した。

反応器以外の機器の詳細については別報[2]に記述したので，ここでは省略する。

2.1.3　物質の流れ

原料であるエチレンガスは，エチレンローダー（Ｖ３０７）とエチレンタンク（Ｖ３０６）より供給され，予熱器（＃１０３，＃１０４）で予熱されたのち，ガス圧縮機（＃１１２，＃１１３）で反応圧力まで圧縮され反応器（Ｖ３０１）内に送入される。一方，反応媒体である第３ブタノール水溶液は，媒体脱酸素タンク（Ｖ３１５Ａ，Ｂ）内で窒素バブリングにより溶存酸素を十分に除去したのち，媒体供給ポンプ（＃２０５）で反応器内へ圧送される。

反応器に送入されたエチレンと第３ブタノール水溶液は，反応器内で相平衡により，気相と液相の2相に分離する。[3] 気相の組成は，各成分の送入割合によって異なるが，主としてエチレンと第３ブタノールであり，液相の組成はほとんどが水である。なお，気相の密度は本運転条件下では 0.6 ～ 0.8 g/cm^3 と液体に近いため，気相，液相をそれぞれ軽液相および重液相と呼称することにする。

軽液相はγ線の照射を受けエチレンの一部は重合してポリマーとなる。反応器内で生成したポリマー，未反応軽液相および重液相は混相状態で高圧分離器（＃１２０Ｂ）に入り，ここで再び軽液相と重液相は分離し，生成ポリマーは軽液相と重液相の界面上に沈降する。重液相は重液相循環ポンプ（Ｐ３０１）により再び反応器に送入され，反応器壁，内筒壁，フローガイドを濡らしながら流下し，ポリマーの付着を防止する。軽液相は必要があれば軽液循環ポンプ（Ｐ３０２）で循環することができるが，本実験では軽液相の循環は行なわなかった。

生成ポリマーおよび軽液相は減圧バンプ（Ｍ３１７ＡＢ，Ｍ３１８ＡＢ）および圧力コントロールバルブ（ＰＣＶ－１Ｂ，ＰＣＶ－１Ｃ）で減圧されたのち，中圧分離器でエチレンとポリマーを含んだ第３ブタノール水溶液（ポリエチレンスラリー）に分離し，未反応エチレンはエチレンタンク（Ｖ－３０６）に回収される。ポリエチレンスラリーは低圧分離器（＃２０６）で溶存エチレンを分離したのち，蒸留器（Ｍ３１１）で処理され，留分として得られる第３ブタノール水溶液は濃度調整を行なったのち再び媒体として用いる。ボトム液中のポリマーはその後浮上分離，水洗，脱水，乾燥の後処理を受け，最終製品である微粉末状ポリマーを得る。

2.2　原料

2.2.1　エチレンガス

実験に用いたエチレンガスは主として丸善石油化学千葉工場で製造されたもので，純度は９９.９％以上の重合グレードのものである。

水素炎イオン検出器付のガスクロマトグラフでエチレンガスの分析を行ったところ，不純物として，0.012mole％のメタンと0.002mole％のエタンが検出された。また，熱伝導度形検出器付のガスクロマトグラフによる分析ではメタン，エタン以外の不純物として0.031mole％の水素が検出された。堀場製作所製微量酸素計（ＡＥ－３０３型）による測定の結果，エチレンガス中の酸素濃度は全て５ ppm以下であった。

なお，エチレンガスは，ローダーで１ ton単位で購入するようになったので，ボンベ買いの場合に比べて品質は極めて安定していた。

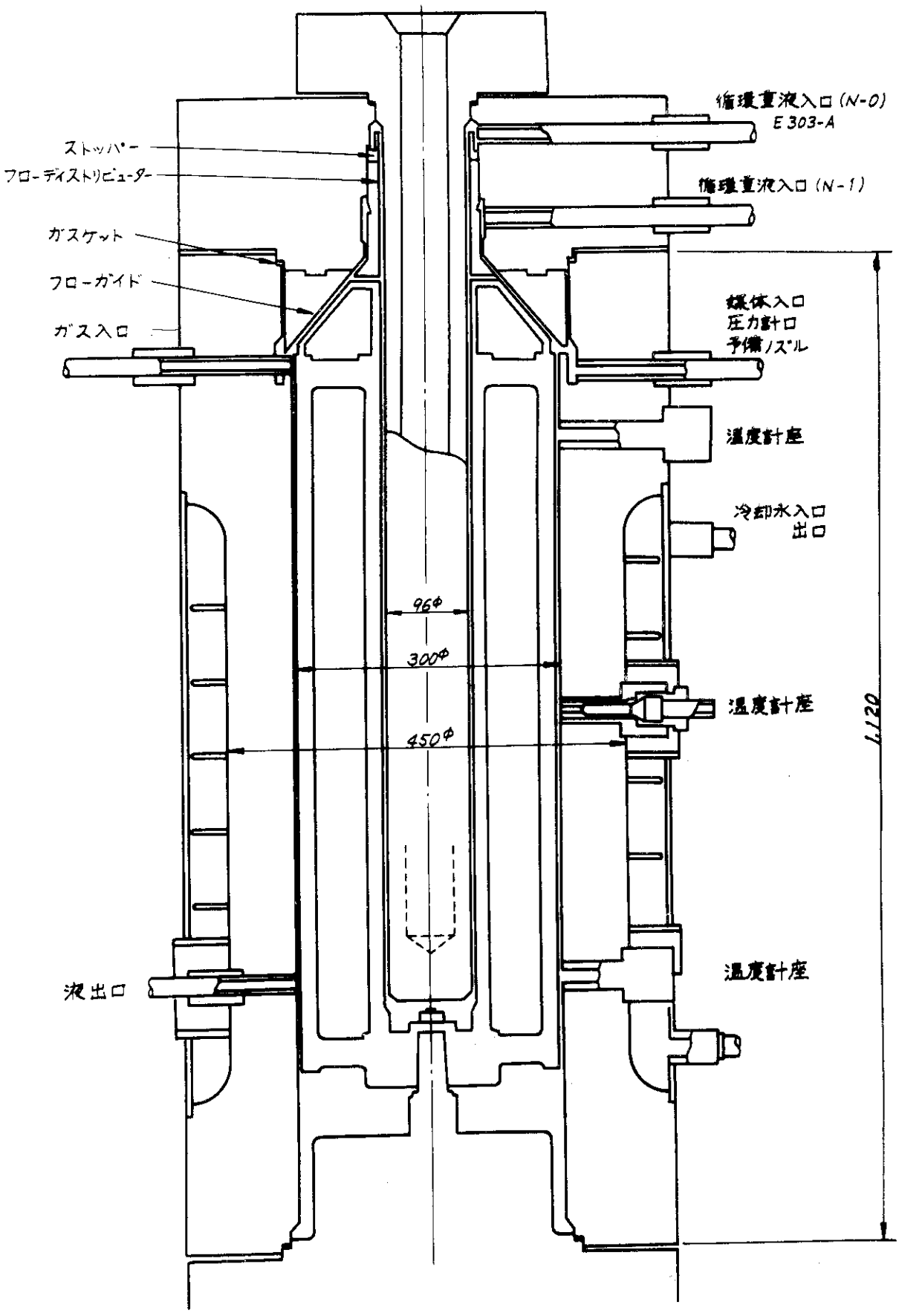

ストッパー
フローディストリビューター
ガスケット
フローガイド
ガス入口
液出口
循環重液入口 (N-0)
E 303-A
循環重液入口 (N-1)
媒体入口
圧力計口
予備ノズル
温度計座
冷却水入口
出口
96φ
300φ
450φ
温度計座
温度計座
1120

図2　反応器詳細図

2.2.2　第3ブタノールおよび水

第3ブタノールは丸善石油（株）製と大日本インキ（株）製のもの（150Kg入缶）をそのまま用いた。

純度は両者とも99%以上で，参考のため販売規格を表1に示した。

媒体用の水は，水道水をイオン交換樹脂で処理し，電気電導度が$10^{-5}\,\Omega^{-1}\cdot cm/cm^2$ 以下としたものを使用した。

表1　第3ブタノールの販売規格
（シエル化学（株）技術資料による）

純　　度		99.0%wt以上（凝固点24℃以上）
比　　重	26°/26℃	0.781−0.784
色　　相	Hazen	10以下
酸　　度		0.003%wt（酢酸換算として）
蒸留範囲	ASTMD−1078	81.5℃−83.0℃
非揮発物		100mlにつき2mg以下
水　　分		20℃でn−ヘプタンの19容と濁りなしで混容

2.3　運　転

2.3.1　スタートアップ

中圧系，高圧系をそれぞれ窒素ガスで20 Kg/cm²·Gまで加圧し，低圧系を通して放圧するという操作を5回以上繰り返して系内の酸素を除去したのち，同様の方法でエチレンガスによる置換を行った。

次に，あらかじめ媒体脱酸素タンク（V315A，B）で溶存酸素を除去した初期仕込液を，媒体供給ポンプ（#205）または重液相循環ポンプ（P301）で反応器内および高圧分離器内へ所定量送入したのち，始動用圧縮器（#112）を用いてエチレンを反応圧力まで圧入した。

重液相循環ポンプを作動し，初期仕込液を循環して反応系内を相平衡に達せしめたのち，エチレンガスと反応媒体を所定の割合で送入するとともに，オイルトルクモーター（M302）を作動し，掻取羽根を回転させ設定の回転数に合せた。

2.3.2　反応の開始および運転

反応器内の圧力，温度およびエチレンと媒体の送入量が設定通りであり，各種の制御装置，安全装置が正常に作動していることを確認したのち，コバルト60線源を反応器内筒にそう入して反応を開始した。

パネル監視を常時行なうほか，圧力，温度，送入量，循環量等のチエックおよび機器の点検等を30分毎に行ない記録した。また，中圧分離器（#120B）手前のサンプリングラインから，ポリエチレンスラリーのサンプリングを30分毎，または1時間毎に行ない，スラリー中のポリマー濃度および分子量を測定した。ポリエチレンスラリーの蒸留，媒体の回収，調製およびポリマーの後処理作業は重合反応と並行して行なった。

2.3.3　制御方法

反応圧力の制御は，反応器入口エチレンラインに取付けた圧力指示記録調節計（PRCA-1）により反応圧力を検出し，圧力コントロールバルブ（PCV-1B，1C）の開度の自動調節により行なった。

反応温度の制御は，反応器ジャケットを循環する温水の温度をコントロールすることにより行なった。

エチレン送入量の制御は，エチレンガス流量積算計（FRS-3，4）の流量指示をみながら，ガス圧縮機（#112，113）のバイパス流量を調節して行なった。運転データに示すエチレン送入量は，エチレンガス流量積算計（FRS-3，4）の30分間の積算量にガスの圧力，温度による補正値を乗じて得た平均値を記した。なお，場合によっては，ガス圧縮機1段目吸入圧力を調節（PRC-2，PCV-2）することによりエチレン送入量の制御を行なった。

反応媒体の送入量の設定は，媒体供給ポンプ（#205）のバイエル変速機を調節して行なった。

媒体供給ポンプ（#205）はプランジャー型の定量ポンプであるが，念のため媒体脱酸素タンク（V315A，B）の30分間における液面減少量から媒体送入量を求め，この値を運転データに示した。

重液相循環量の設定は，重液相循環ポンプ（P301）のバイエル変速機を調節して行なった。循環量の絶対値は検出できないが，2個のDPセル（DP-1，2）およびサイトグラス（SG-2）により流れを確認した。なお，運転記録上の重液相循環量は，ポンプに定量性があることから，バイエルの設定値と吐出量の関係（検量線）から求めた数値である。

掻取羽根回転数の設定は，斜盤角の調節により，オイルトルクモーター（M302）の回転数を変えることによって行なった。なお，掻取羽根の回転数は30分毎に回転指示計をチエックして設定値どおりであることを確認した。

2.3.4　シャットダウン

線源を反応器内筒より抜出し，水中に格納して，まず反応を停止した。反応器内および高圧分離器内のポリマーを系外に取出すため，エチレン，媒体の送入および重液相の循環をしばらくの間続け，スラリー中のポリマー濃度が十分低下したのち，ガス圧縮機（#112又は#113）媒体供給ポンプ（#205），重液相循環ポンプ（P301）およびオイルトルクモーター（M302）を停止した。

その後，圧力コントロールバルブ（PCV-1Bまたは1C）を手動操作にて徐々に開き，反応系の圧力を50 Kg/cm² G以下にまで下げて，エチレンガスと媒体とを分離させたのち，エチレンガスは反応器入口放圧弁より，媒体は高圧分離器下部のドレン弁から抜出した。

さらに，反応系内を媒体で洗滌し，全系を窒素ガスで十分で置換したのち，全ての機器を停止した。

線源が水中に完全に格納されていることを確認したのち照射室内に入り，反応器の蓋開けを行ない反応器内のポリマーの付着状況を観察した。

開発試験装置－PICWの運転方法については，スタートアップからシャットダウンまでの概略を記述したのみであるが，詳細は運転指針に記述されている。

2.4 測　定

2.4.1 原料エチレン中の酸素濃度

原料エチレンをローダーで購入した際，使用に先立ちあらかじめエチレン中の酸素濃度を堀場製作所製微量酸素計（AE-303型）を用いて測定した。測定方法については運転指針に記述してあるとおりである。なお，装置運転中における酸素濃度の測定は必要に応じて行なった。

2.4.2 反応媒体中の溶存酸素濃度

東芝ベックマン（株）製プロセス用酸素分析計（778形）により，反応媒体中の溶存酸素濃度を運転中連続して測定監視した。測定方法は運転指針に示してあるとおりなのでここでは省略する。

2.4.3 スラリー中のポリマー濃度

中圧分離器手前サンプリングラインよりサンプリングしたスラリーをピペットで所定量をアルミカップに採り赤外線ランプ下で重量変化がなくなるまで十分乾燥したのち，秤量し，ポリマーの重量を求めた。

なお，測定誤差を小さくするため，スラリー中の気泡の除去およびピペット内壁についたスラリーのアセトンによる洗浄などを注意して行なった。

2.4.4 ポリマーの分子量

十分乾燥したポリマーを所定量秤量したのち，130℃テトラリンに溶解し，ウベローデ型粘度計により極限粘度を測定し，Tung の式よりポリマーの数平均分子量を求めた。

3 結　果

3.1 試運転

長期にわたる改造工事が終了し，装置各単体の取付，洗浄，検査を終え，昭和４４年１１月１８日，県庁検査官の立会いのもとに，高圧ガス製造設備としての完成検査を受け合格した。

本運転に先立ち，各機器の性能試験，圧力コントロール，温度コントロール，流量コントロール等の各種制御装置の作動テスト，初期トラブルの発見および運転要員の訓練を主目的に，反応を伴なわない状態での総合試運転を，１１月２８日から３０日までの３日間の予定で行なうことになった。

3.1.1 試運転計画

(i) 窒素と水による試運転

(ii) 運転条件

運転時間	反応器昇温後２時間
圧力	４００Kg／cm²・G
温度	反応器（V－３０１）内部に於て６０℃（TR－４A）
ガス送入量	6.5 Kg／hr（FRS－３）
ガス循環量	循環せず（P－３０２作動せず）
水の送入量	３０ℓ／hr（＃２０５作動）
水の循環量	２００ℓ／hr（P－３０１作動）
ガスパージ量	6.5 Kg／hr（FR－６＋FS－３０３）

(ii) 運転機器

N_2 ボンベ － PCV－２０１は使用しない

エチレン予熱器（＃１２３）－ PCV－３０１の下流側が冷えない程度にスチームを通す

エチレン予熱器（＃１０３）－ ダウサム温度１５０℃

圧力調整弁（PCV－２）－ PRC－２により２０Kg／cm²Gに設定

バッファータンク（＃１１１）－ スチームを通す（TR－５C・・・・３０℃）

ガス圧縮器（＃１１２）－ 運転する。流量調節はPIC－３０２で行なう。

エチレン予熱器（＃１１７）－ 温水（８０℃）を通す（TR－６G）

反応器（V３０１）－ ジャケットに温水を通す，温度コントロール（TRC－１），掻取機を回転

高圧分離器（＃１２０B）－ ジャケットに温水を通す（TR－６C，６D）

中圧分離器（＃１２０A）－ 液面調節（LC－３０１）

低圧分離器（＃２０６）－ スチームを通す

減圧コイル（M３１７，M３１８）－ 温水を入れる（３０～４０℃）

(iii) 液系運転機器

水道水を使用し，液循環ポンプ（P３０１）で最初２３ℓを，E３０４，E３０３ を通して反応器に送入する。

媒体脱酸素タンク（V315A, B）－各々に100ℓの水を入れる

媒体予熱器（E304）－温水を通す

重液相熱交換器（E303A, B）－温水を通す，温度コントロール（TRC-2，60℃）

流量分配調節

(iv) 安全弁，パージライン関係はスチームトレースを使用する

(v) その他計器類の作動状況に異常のないことを確認する

(2) エチレンと第3ブタノール水溶液による試運転（I）

(i) 運転条件

運転時間	反応器（V301）昇温後1時間
圧力	400Kg/cm²·G
温度	反応器（V-301）内部に於て60℃（TR-4A）
エチレン送入量	3.3Kg/hr （FRS-3）
軽液相循環	循環せず（P302作動せず）
媒体送入量	12ℓ/hr（P303作動） 第3ブタノール水溶液濃度84wt%
重液相循環量	200ℓ/hr（P301作動）
重液仕込量	75ℓ，第3ブタノール水溶液濃度76wt%
エチレンの回収	行なわない

(ii) 運転機器

エチレンローダー（V307）－使用する

ガス圧縮機 － #113を使用，流量調節はPIC-302で行なう。吸入圧20Kg/cm²G（PRC-2）で異音がするようであれば下げる。

上記以外の運転機器については(i)に同じ

ただし，低圧分離器（#206）から出る媒体がきれいであれば，廃棄しないで再使用する。

(iii) 温度変化のチェック

反応器の温度が一定になった後，各種熱交（#117，E303A, B, E304）および反応器（V301）ジャケットに冷水を通し，温度変化をみる。

#117 → TR-6E, 6G

E303A → TRC-2

E303B → TR-4B

E304 → TR-6H

V301 → TR-7F, TR-4A, 4B, TRC-1

(3) エチレンと第3ブタノール水溶液による試運転（II）

(i) 運転条件

運転時間	反応器（V301）昇温後5時間
圧力	400Kg/cm²·G
温度	反応器内部に於て60℃
エチレン送入量	13.7Kg/hr （FRS-4）

軽液相循環量	70～700Kg／hr（FRC－301）
媒体送入量	30ℓ／hr，第3ブタノール水溶液濃度84wt%
重液相循環量	200ℓ／hr
シール液送入量	20ℓ／hr，P302の温度上昇測定
重液仕込量	75ℓ，第3ブタノール水溶液濃度76wt%

(ii) 運転機器

エチレンタンク（V306）－エチレンを回収，置換に使用

ガス圧縮機（#112）－エチレン送入量大のため#112使用

上記以外の運転機器については(2)－(ii)に同じ

(iii) 軽液相循環ポンプの性能テスト

モーター部の温度上昇に注意しながらFRC－301でコントロールする。モーター部の温度が上昇してくるようであれば，シールポンプを#205に切り替え，シール水を増す。

3.1.2 試運転結果

試運転の実施日が，種々の準備の都合で12月8日から10日までの3日間に変更になったが，これ以外については，ほぼ試運転計画どおりに実施された。

試運転により明らかになった問題点および改良，修理を要する項目は次のとおりである。

(1) 軽液循環ポンプ（P302）作動時において，流量計（FRC－301）による軽液相の循環量の検出ができなかった。流量計（FRC－301）の不良によるものか，軽液相循環ポンプ（P302）の作動不良によるものかは明らかではなく，再度チエックしてみる必要がある。

(2) 始動用圧縮機（#112）二段目吐出側の安全弁より僅かなガスの漏洩があった。

(3) 始動用圧縮機（#112）およびメイクアップ用圧縮機（#113）のダイヤフラムを交換する必要があると判断された。

(4) バッファータンク（#114）にドレン抜きが必要である。

(5) 中圧分離器液面計（LC－301）が作動不良であった。

(6) 反応器収納箱（プールへのオイル漏れなどを防止するためのボックス）内部の換気が必要である。

(7) 運転要員の教育訓練（机上および現場）が必要である。

3.2 PICW－1の運転

3.2.1 運転計画

(1)	目的	装置の安定化および初期トラブルの発見
(2)	運転予定日	昭和44年12月22日（5時間運転）
(3)	運転体制	室員全員（12名） 交代勤務無し
(4)	運転条件	表2に示すとおり

3.2.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 軽液循環ポンプ前後の配管のつまりを点検 － 異常なし

(ii) 始動用圧縮機2段目吐出側安全弁（SV－7）の漏洩修理

(iii) ガス圧縮機（#112，#113）のダイヤフラムの交換および交換後の漏洩テスト－異常なし

(iv) ブロワーによる反応器収納箱の換気装置の新設（エチレンガスが万一漏洩したとき収納箱内部にガスが滞留するのを防ぐため）

(2) 教育訓練 － 12月20日

運転員の誤操作および不安全行為の防止および緊急時における操作手順の徹底をはかるため，マニュアルを中心とした教育訓練を実施した。

訓練の内容は下記のとおりである。

(i) 作業服装，作業環境，マニュアルの徹底等の一般安全対策

(ii) 圧力，温度，流量の制御方法およびパネル操作について

(iii) アラーム措置，緊急時対策について

3.2.3 運転経過

(1) 運転の概要

12月22日，運転は予定どおり実施された。午前中に全系内の窒素置換およびエチレン置換が行なわれたのち，午後から媒体の仕込み，昇圧を行ない，16時05分照射を開始し，20時20分終了した。

系内の媒体の抜出し，エチレンの放圧ののち，系内を窒素置換を行ない，1回目の運転を無事終了した。

(2) 運転データ

運転条件等の経時変化を図3に示した。

(3) 制御状況およびトラブル

圧力制御はほぼ順調であった。圧力コントロールバルブPCV－1Cは，詰り気味で不調だったので，PCV－1Bに切替えて圧力をコントロールした。

温度制御は特に行なわなわった。反応器内の温度上昇は反応開始前の20℃から3～4℃上昇するにとどまった。

エチレンガスの流量制御は，圧力コントロールバルブPCV－2による圧縮機吸入圧の調整により行なおうとしたが，PCV－2の容量不足又はPCV－2下流ブロック弁の開き不十分により，うまくコントロールできなかった。

19時05分，PCV－302によるバイパスコントロールに切替えたところ，流量制御は良好になった。

3.2.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果

反応時間が短かく，反応解析に利用できるデータは得られなかった。

(2) 付着状況

生成ポリマーの反応器壁への付着状況は，場所によって多少異なっていた。線源用内筒外壁の片面に0.1～0.3 mm厚程度の付着があったが，反応器外壁にはほとんど付着はなかった。捕収機内翼外面に2～4 mm厚程度のやわらかいポリマーが付着していたが，外翼内面は1mm程度の厚さであった。付着状況を図4に示した。

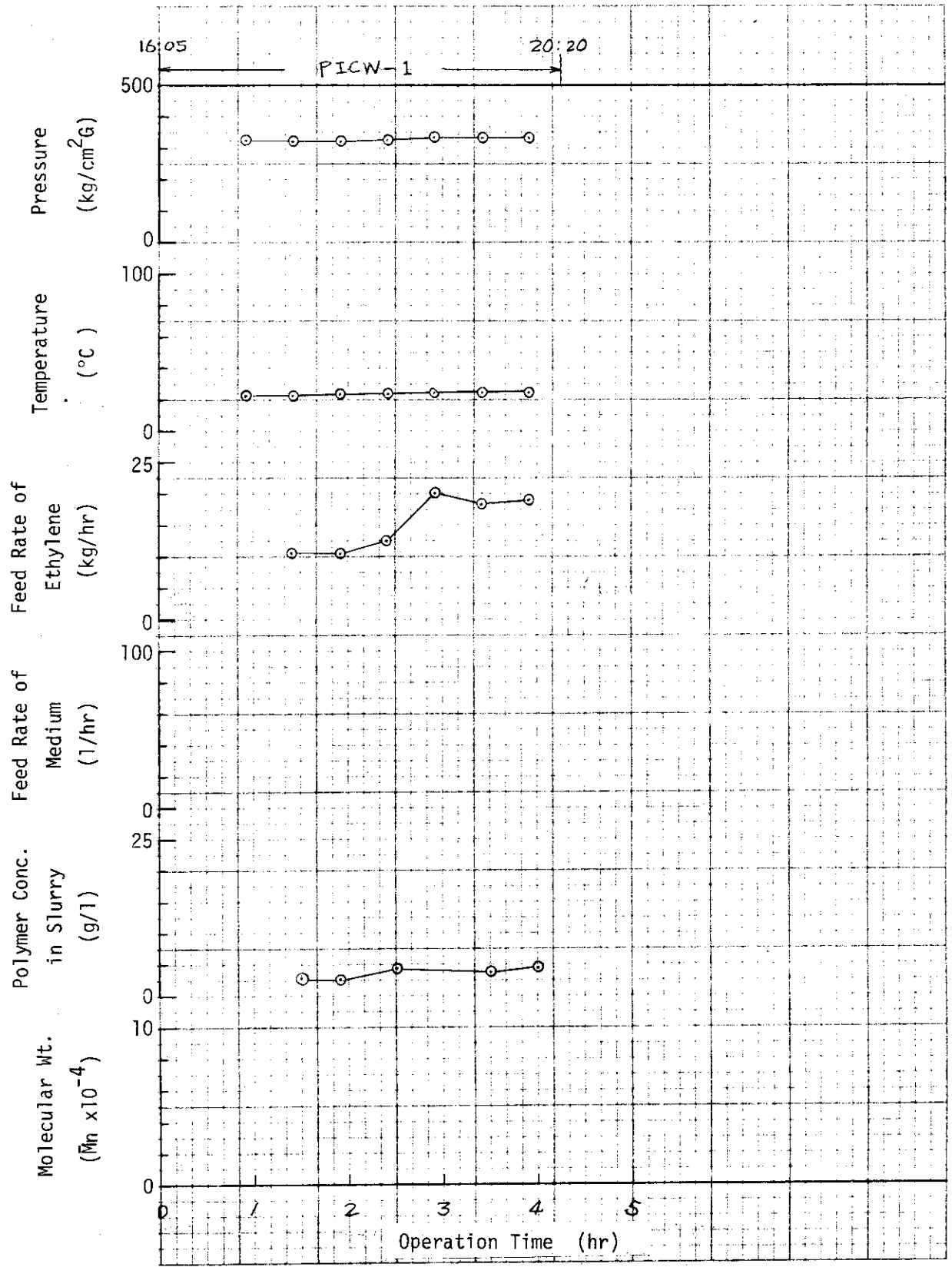


図 3　PICW−1 の運転データ

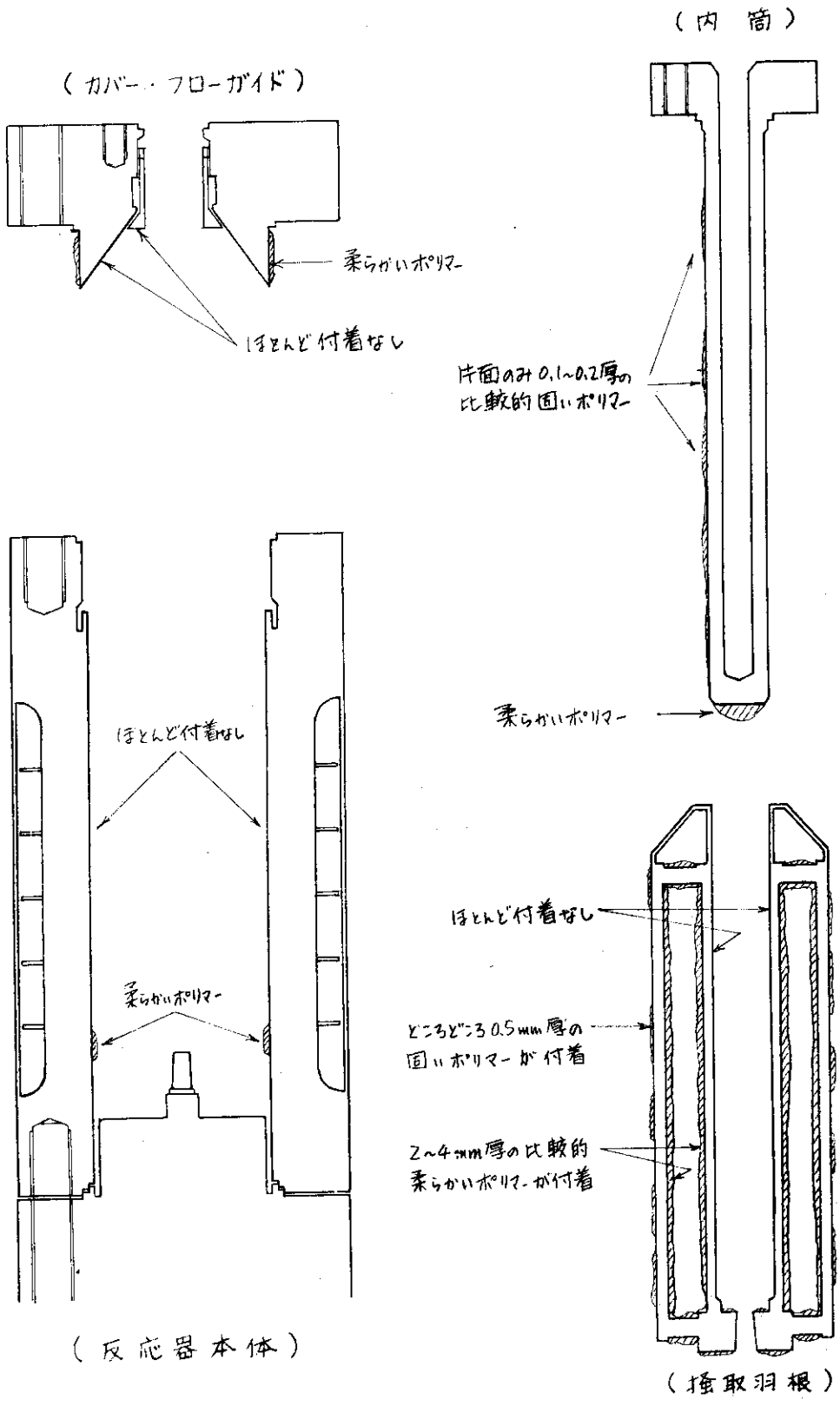


図 4　PICW-1 ポリマーの付着状況

(3) 考察

装置改造後最初の運転でもあり，また反応時間も短かかったため，有効なデータは得られなかった。空時収率は予想された値より低く約4 g／ℓ·hr 程度であった。これは反応媒体中の溶存酸素を十分除去しきれなかった（2～3 ppm）ためと思われる。分子量は約30,000であった。

今回の運転で，いくつかの装置上の問題点が明らかになった。

その一つは，反応条件（特に流量）の安定化であり，今後の制御方法の改良又は運転技術の向上をはかる必要がある。

もう一つは，反応系内への酸素の混入である。エチレンガスはローダーにより供給されることになり，原料エチレンの純度は常に一定で酸素混入のおそれはなくなったが，反応媒体中の溶存酸素による反応阻害が問題である。反応媒体の効果的な脱酸素方法および溶存酸素の検知方法の改良が必要であろう。

表2 運 転 計 画

実験条件 ＼ 条件番号	条 件 Ⅰ (PICW-1)	条 件 Ⅱ (PICW-2)
反応圧力	350 Kg/cm²·G	300 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	17.3 Kg/hr	12 Kg/hr
媒体送入量	64 ℓ/hr	47 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83 wt%	83 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率	0.64	0.64
平均滞留時間	0.50 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重量相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

3.3 PICW－2の運転

3.3.1 運転計画

(1) 目　　的　　装置の安定化，長時間運転，サンプル製造

(2) 運転予定日　　昭和45年1月19日，20日（24時間運転）

(3) 運転体制　　室員全員（12名）交代勤務無し

(4) 運転条件　　表2に示したとおり

3.3.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 中圧分離器内でのポリマーの詰り－　蓋あけ，点検掃除

(ii) 圧力コントロールバルブPCV−2下流ブロック弁の交換

(iii) 空気圧縮機のアンローダー分解修理

(iv) 軸封液圧入装置（M303）ポンプ分解修理

(2) 反応器関係

(i) 反応器内壁，掻取羽根，ノズル等の清除

(ii) 掻取羽根，フローガイド等の取付，カバー，内筒の取付

(iii) 掻取羽根回転テスト，窒素による漏洩テスト

(3) 原料

(i) 初期仕込液（t−Bu OHaq 56 wt%）−100ℓ調製

(ii) 反応媒体（t−Bu OHaq 83 wt%）−800ℓ準備

3.3.3 運転経過

(1) 運転の概要

1月19日，全系の窒素置換，エチレン置換，初期仕込液送入，昇圧を行ない，圧力，温度，流量が一定になった後，反応を開始した（18時50分）。

運転終了後の後処理時間を考慮して，予定運転時間より4時間短かい20時間後（20日14時50分）に運転を終了した。

(2) 運転データ

運転条件等の経時変化を図5に示した。

(3) 制御状況およびトラブル

エチレンの送入量制御は，PCV−302によるバイパス流量調節により行なった。圧縮機吸入圧がほぼ一定に保たれていたので目標値に近い値で制御できた。

圧力制御は順調であった。

反応温度は，操作の誤りにより，一時50℃位まで上昇したが，その後は30℃近辺でほぼ一定に制御された。

3.3.4 運転結果および考察

(1) 結果と考察

温度および媒体送入量の条件が一定しなかったため，信頼できる実験データは得られなかった。またスラリー中のポリマー濃度も一定せず，また，分子量も24,000と予想値よりかなり低かったことから，媒体中の溶存酸素の影響を受けたものと推定される。

(2) 付着状況

反応器内，掻取羽根，円筒およびフローガイド部の付着状況を図6−a〜6−dに示した。

3.4 PICW−3−1〜3−2の運転

3.4.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 装置の安定化および再現性のある実験データの取得

(ii) 長時間運転

(iii) サンプル製造

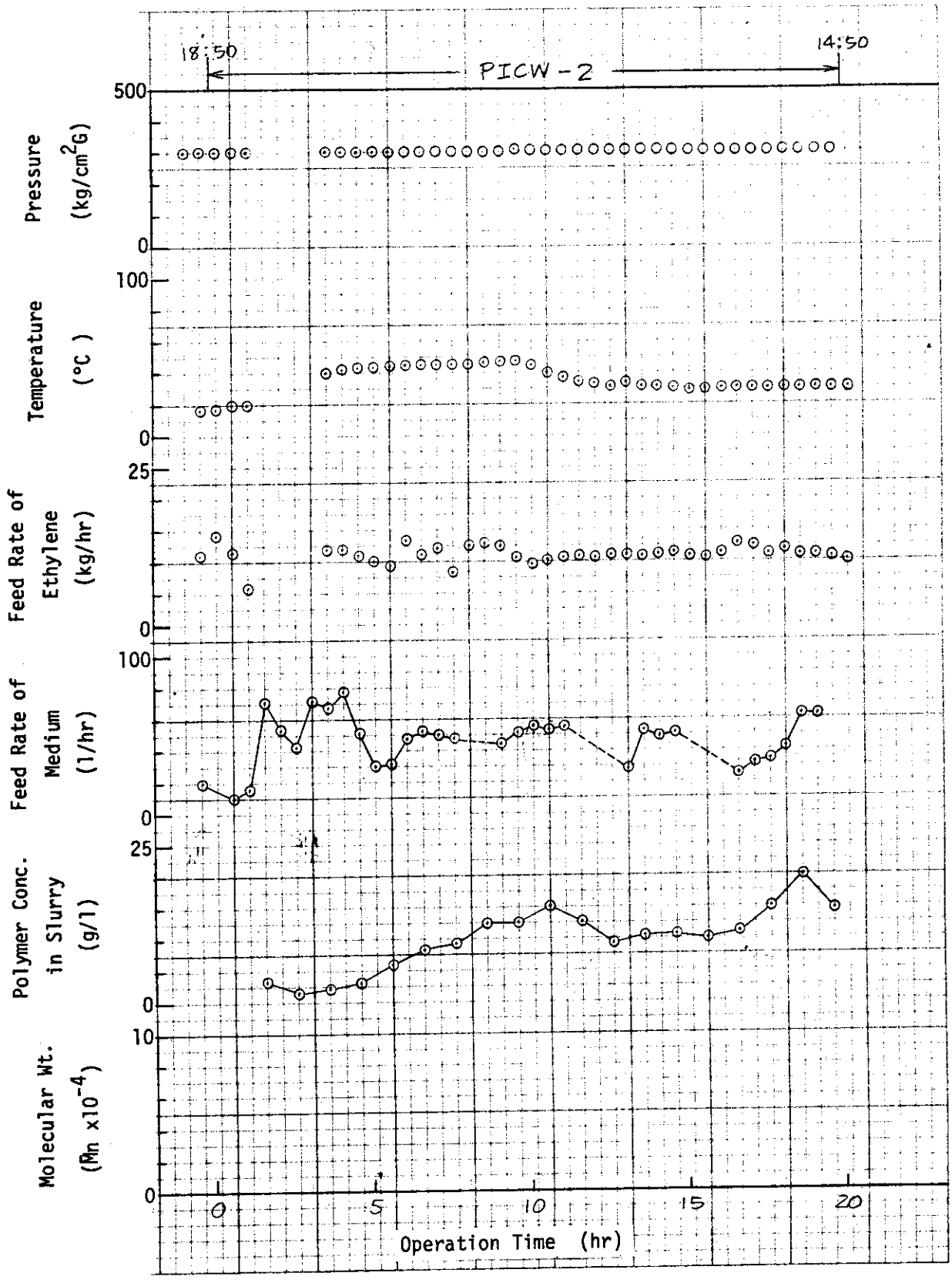
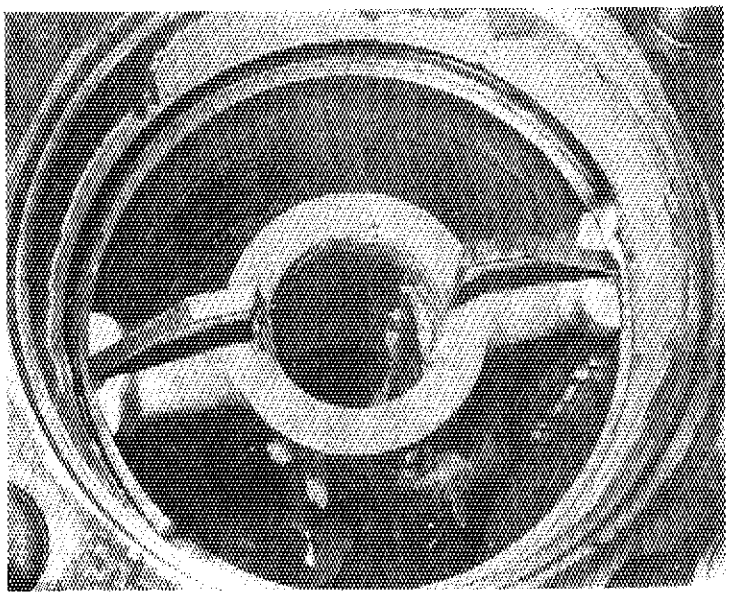
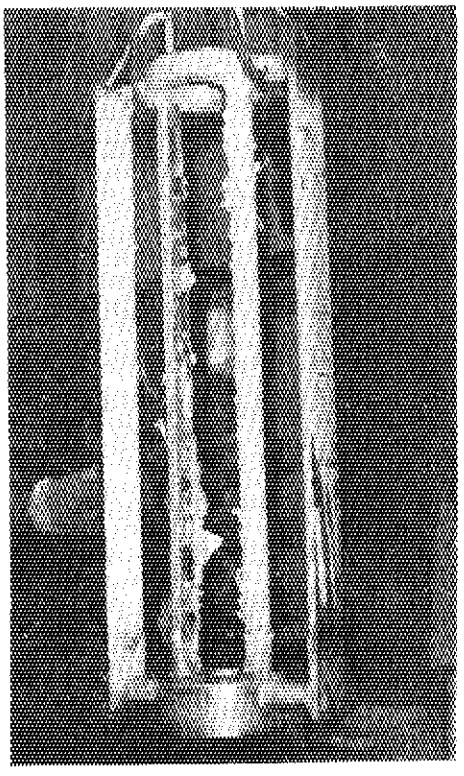


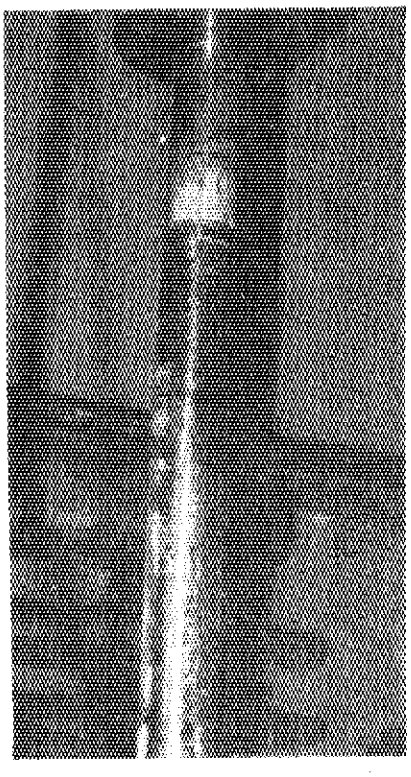
図5　PICW−2 の運転データ



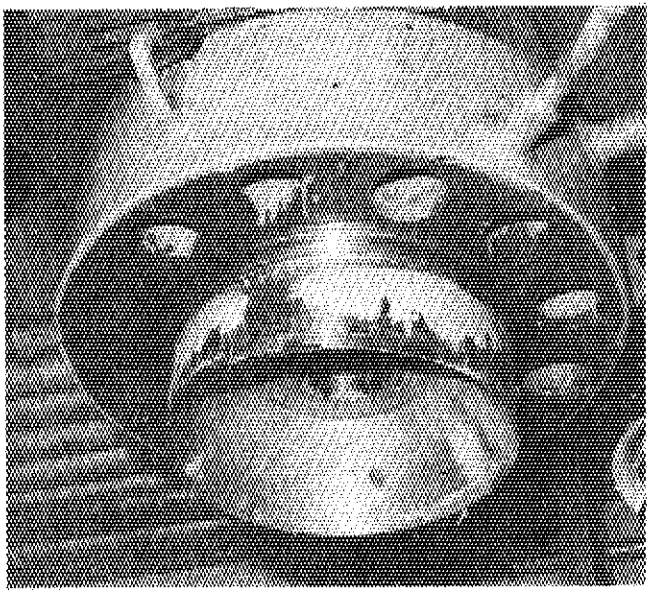
(a) 反応器内部



(b) 撹取羽根



(c) 内　筒



(d) フローガイド部

図 6　PICW－2 ポリマーの付着状況

(iv) 回収エチレンを使用した場合の効果

(2) 運転予定日 － 昭和４５年２月３日～５日（５０時間運転）

(3) 運転体制 － ２直２交代 １班６名

(4) 運転条件 － 表３に示すとおり

3.4.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 中圧分離器入口ノズルの変更

(ii) 中分液面計のモレ修理

(iii) 媒体脱酸素タンク（V315A，B）の散気筒フランジをステンレスに交換

(iv) 中圧分離器安全弁（SV－36）の吹出テスト

(v) 溶存酸素分析計センサーの点検およびテスト

(vi) 媒体貯蔵タンク（1.5 m^3）の新設

(vii) 蒸留装置の組立

(viii) ガス圧縮機（#112）２段目アーフタクーラーのバイパスラインの新設

(2) 反応器関係

(i) 反応器内壁，掻取羽根，ノズル等の清除

(ii) 掻取羽根，フローガイド等の取付，カバー，内筒の取付

(iii) 掻取羽根回転テスト，窒素による圧（漏洩）テスト

(3) 原 料

(i) 初期仕込液（t－BuOH aq 56 wt%）の調製

(ii) 反応媒体（t－BuOHaq 83 wt%）の調製

3.4.3 運転経過

(1) 運転の概要

２月３日，予定通り運転を開始した。系内の窒素置換，エチレン置換は従来通りであったが，初期仕込液の脱酸素に時間がかかり，反応を開始したのは２０時００分であった。反応媒体の脱酸素が不十分であったせいか，スラリー濃度が定常に達するのにかなりの時間を要した。２月５日１１時００分にエチレンタンク（V306）内の回収エチレンの使用を開始し，同日２０時００分運転を終了した。

運転時間はほぼ予定通りの４８時間であった。

(2) 運転データ

運転条件，スラリー中のポリマー濃度，分子量等の経時変化を図７に示した。

(3) 制御状況およびトラブル

圧力，温度，エチレンガス送入量のコントロール状況は良好であったが，媒体送入量はかなり変動した。

これは，媒体脱酸素タンク（V315A，B）の液面計の変動に起因していると思われるほか，媒体供給ポンプ（#205）の逆止弁の作動不良にも原因があるものと思われる。

トラブルとしては下記のようなものがあった。

(i) 空気圧縮機アンローダーの作動不良により，反応圧力が一時降下した。

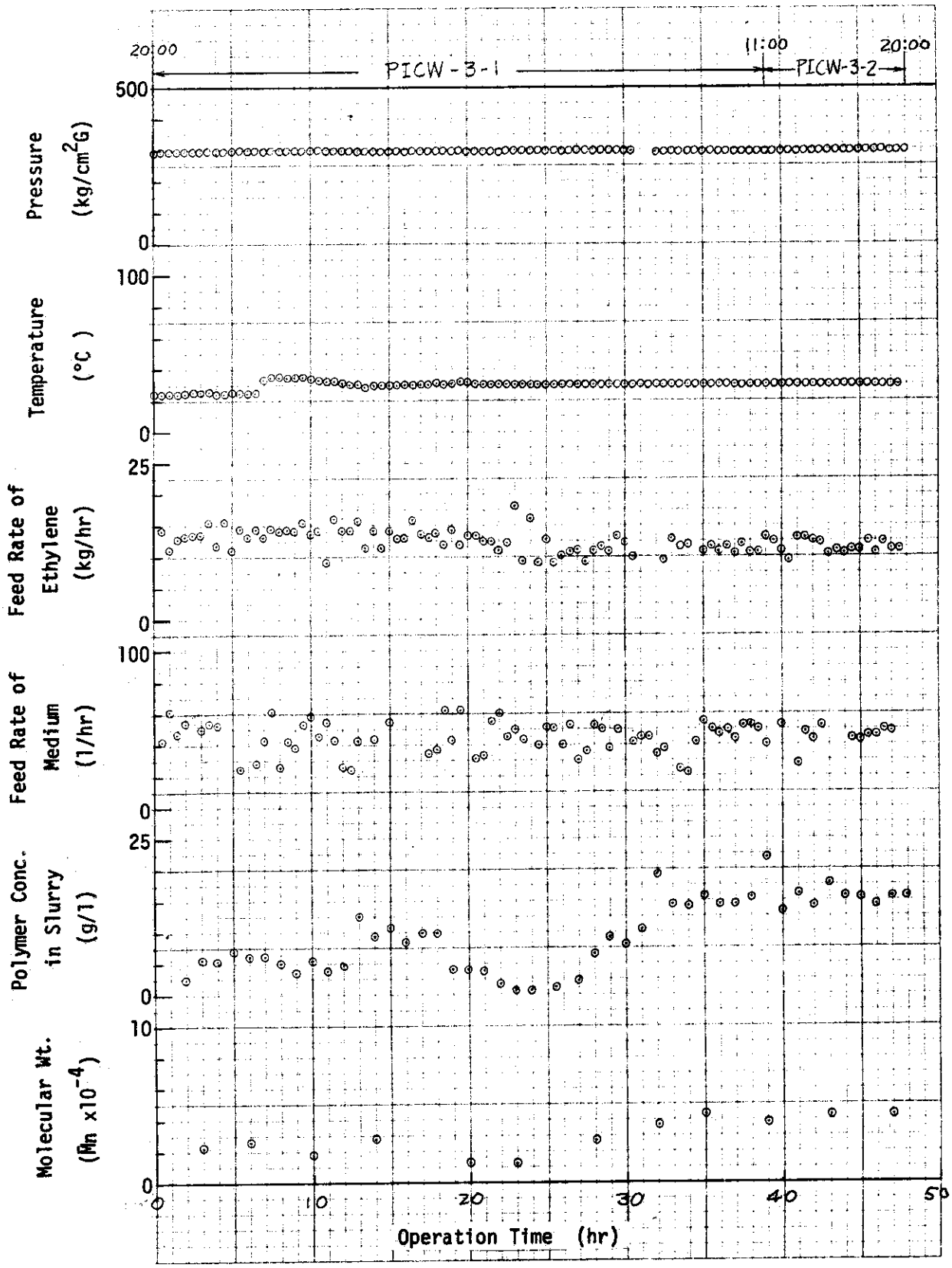


図7　　PICW−3−1～3−2の運転データ

(ii) 媒体供給ポンプ（＃２０５）の逆止弁の作動不良

(iii) 流量計ＦＩ－３０４部で液が凍結し脱酸素が困難になった。

(iv) 反応終了後，放圧時に減圧コイル後の配管および高圧分離器ドレン配管が閉塞した（凍結のため？）

3.4.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表４に示した。

(2) 付着状況

図８に示したように，線源内筒外面，反応器内壁，フローガイド面のように，掻取羽根により掻取られている部分には，付着ポリマーはほとんど無かった。

一方，掻取羽根の非接触面にはかなりの厚さで，硬いブロック状のポリマーが付着していた。

(3) 考察

ＰＩＣＷ３－１では，反応開始後約３５時間を要して，反応が定常に達した。これは，トラブルの項でも触れたように，媒体の脱酸素が不十分だったこと，あるいは媒体供給ポンプ（＃２０５）の逆止弁不良による空気の吸い込みに起因しているものと思われる。

ＰＩＣＷ－３－２では運転条件がＰＩＣＷ－３－１と同じ状態でエチレンタンク（Ｖ３０６）からの回収エチレンを使用してみたが，空時収率，分子量ともにＰＩＣＷ－３－１ の結果と同じであることから，回収エチレンの反応への影響は無いものと思われる。しかし，何回も反応系を循環することにより副生アセチレンの蓄積も予想されるため，適当な割合で回収エチレンをパージする必要があろう。

3.5 ＰＩＣＷ－４－１～４－２の運転

3.5.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 装置の安定化および再現性のある実験データの取得

(ii) 長時間運転

(iii) サンプル製造

(2) 運転予定日 － 昭和４５年２月２４日～２８日（１００時間）

(3) 運転体制 － ２直２交代 １班６名

(4) 運転条件 － 表５に示した。

3.5.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 高圧分離器内スラリー取出ノズルの変更－反応器にて生成すると思われるポリマー塊による減圧コイル（Ｍ３１７，３１８）および圧力調整弁（ＰＣＶ－１Ｂ，１Ｃ）の閉塞を防止するため，高圧分離器（＃１２０Ｂ）内ノズル（上）にステンレスの金網のフィルターを取付けた。

(ii) 減圧コイル（Ｍ３１７，Ｍ３１８）から圧力調整弁間の配管の閉塞時の対策として，この間のバイパス配管を新設した。

(iii) 圧力調整弁（ＰＣＶ－３０２）および配管の凍結による閉塞を防止するため，バッファータンク（＃１１１）とは別系列のスチームトレースラインを設けた。

表3　運　転　計　画

条件番号 / 実験条件	条　件　Ⅰ	条　件　Ⅱ
反応圧力	300 Kg/cm²・G	300 Kg/cm²・G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	12 Kg/hr	12 Kg/hr*
媒体送入量	47 ℓ/hr	47 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83 wt%	83 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分布	0.64	0.64
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

＊　回収エチレンを使用

表4　PICW－3－1～3－2の運転条件と結果

実験番号 / 実験条件と結果	PICW－3－1	PICW－3－2
反応圧力	295 Kg/cm²・G	295 Kg/cm²・G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.9×10^{5} rad/hr	1.9×10^{5} rad/hr
エチレンモル分率	0.35	0.35
第3ブタノールモル分率	0.36	0.36
平均滞留時間	0.70 hr	0.69 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	15.4 g/ℓ	15.4 g/ℓ
空時収率	14.9 g/ℓ・hr	14.9 g/ℓ・hr
数平均分子量	4.2×10^{4}	4.2×10^{4}
ポリマー鎖数	2.45×10^{-4} mol/ℓ	2.45×10^{-4} mol/ℓ

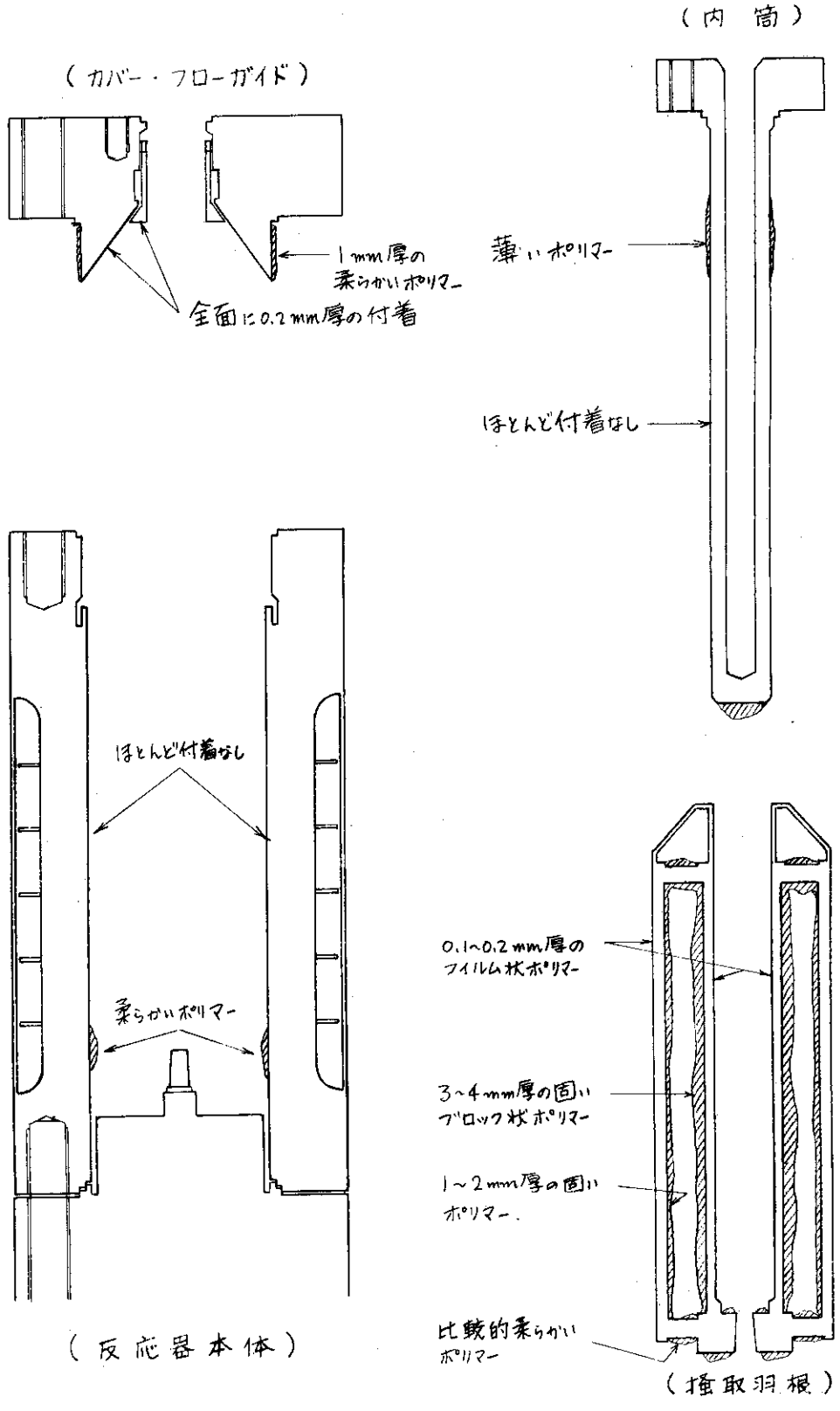


図８　ＰＩＣＷ－３ポリマーの付着状況

(iv) 圧力調整弁（PCV-1B）を分解修理，調整を行なった。

(v) 媒体供給ポンプ（#205）による圧力上昇防止のため圧力スイッチを新設した。（PS-201）

(vi) 操作室パネルにのみあった軸封液圧入装置（M303）ポンプのプレッシャースイッチアラームをM303集中制御盤にも設置した。

(vii) 媒体中の溶存酸素を確実に除去するため，V315ABへのガスバブリングが2基直列にできるように配管を変更した。

また，バブリングガスの流量が測定できるように改良した。

(2) 反応器関係

(i) 掃除－掻取羽根および内筒に付着したポリマーを竹べらで落し，傷がついた部分はサンドペーパーおよび金剛砂でみがいた。反応器内は付着ポリマーを竹べらで掻きおとし，水で洗い流したあと布でふきとった。

(ii) 組立－掻取羽根，フローガイド，フローディストリビューターは前回と同様に取付けた。

(iii) 調整，検査－掻取羽根の回転テスト，フローディストリビューターによる液分配のチェックを行なった。カバー，内筒の取付後，窒素ガスで反応器，高圧分離器等の圧テストを行なった。

(3) 原料の準備

(i) 初期仕込液（56wt% t-BuOH aq）－約120ℓ調製

(ii) 反応媒体（83wt% t-BuOH aq）－約1.3 m^3 調製

(iii) 反応媒体予備（85wt% t-Bu OH aq）－約500ℓ調製

3.5.3 運転経過

(1) 運転の概要

2月24日の運転開始を目標に運転準備作業を進めてきたが，2月23日，反応器の圧テストを終了し，放圧しはじめたところ，軸封液圧入装置（M303）のプランジャーポンプのグランド部（右側）から軸封液が急激に吹出した。グランドを増締したが，常圧下でも多量の漏洩があったため，24日からの運転を延期した。3月1日プランジャーポンプの修復を終え，3月4日から運転に入った。

プランジャーポンプの信頼性が乏しいため，反応圧力を200Kg／cm^2Gに，運転時間を50時間に運転計画を変更した。3月4日17時30分反応を開始し，予定どおり50時間の運転を行ない，3月6日19時30分に運転を終了した。

(2) 運転データー図9に示した。

なお，図9では，濁度計によるポリマー濃度の測定結果を○印で，重量測定によるポリマー濃度を●印で示した。

(3) 制御状況およびトラブル

(i) 圧力，温度のコントロールは順調であった。

(ii) エチレンガスの流量コントロールはPCV-302によるバイパスコントロールで行ないほぼ順調に作動した。

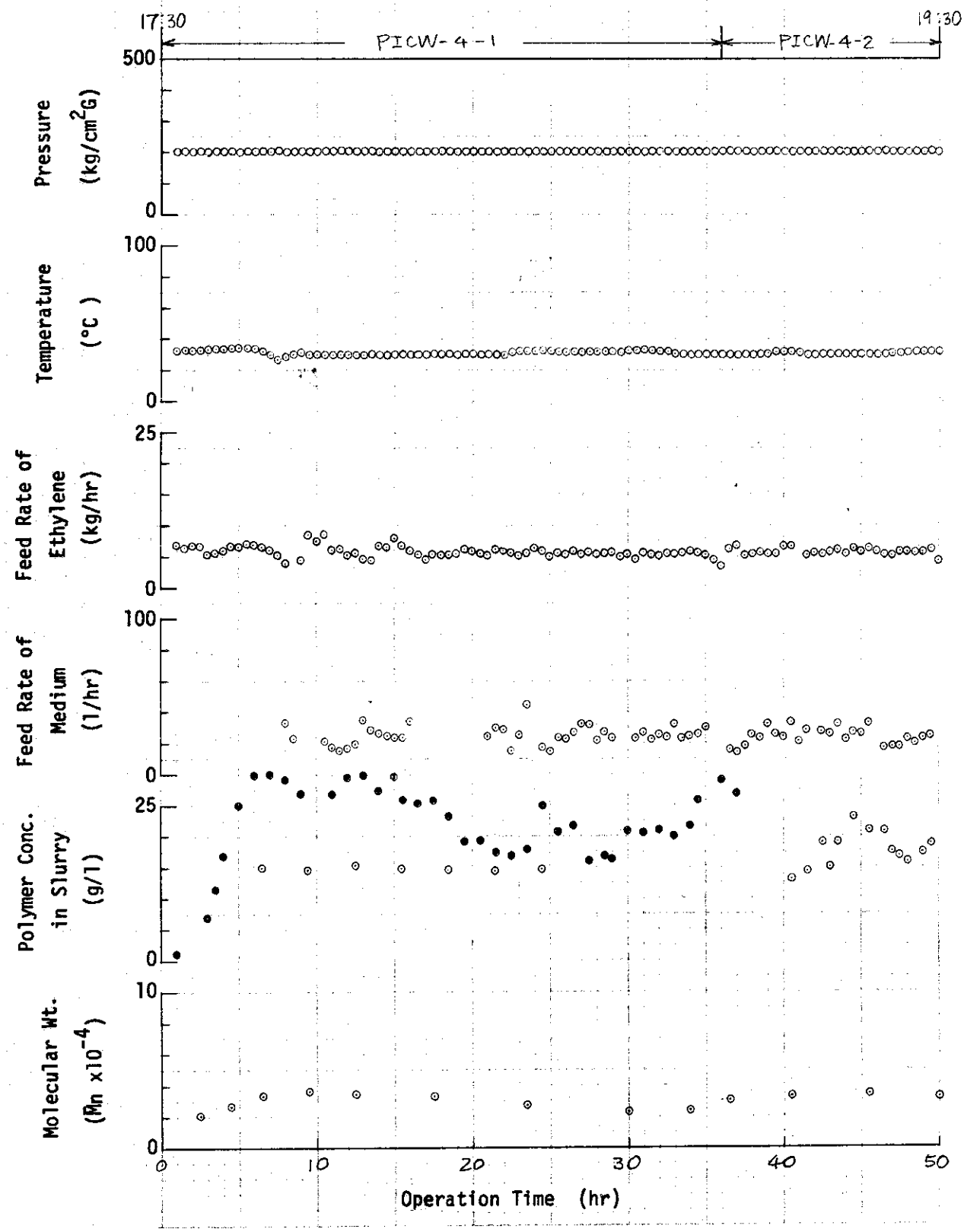


図 9　PICW−4−1〜4−2の運転データ

表5 運転計画

実験条件 ＼ 条件番号	条件 I	条件 II
反応圧力	200 Kg/cm²·G	200 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	12 Kg/hr	12 Kg/hr
媒体送入量	47 ℓ/hr	47 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83 wt%	75 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率	0.64	0.64
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

表6 PICW-4-1～4-2の運転条件と結果

実験条件と結果 ＼ 実験番号	PICW-4-1	PICW-4-2
反応圧力	200 Kg/cm²·G	200 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.9×10^{5} rad/hr	1.9×10^{5} rad/hr
エチレンモル分率	0.34	0.37
第3ブタノールモル分率	0.36	0.35
平均滞留時間	1.25 hr	1.38 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	15.2 g/ℓ	19.0 g/ℓ
空時収率	8.2 g/ℓ·hr	10.2 g/ℓ·hr
数平均分子量	3.5×10^{4}	3.4×10^{4}
ポリマー鎖数	2.93×10^{-4} mol/ℓ	4.14×10^{-4} mol/ℓ

(iii) 重液相循環ポンプ（P301）の吸入ラインにポリマーが詰り，循環不能となった。（直ちに修復）

(iv) 圧力コントロールバルブPCV-10および液面コントロールバルブLCV-301が詰り気味であった。

(v) 濁度計が不調であったため，スラリー中のポリマー濃度は重量測定により行なった。

3.5.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表6に示した。

なお，スラリー中のポリマー濃度は重量法により測定した値を用いた。

(2) 付着状況 － 掻取羽根が接する反応器壁および円筒外面はほとんど付着していなかった。掻取羽根にはフィルム状のポリマー付着があったが，その量は多くなかった。

(3) 考察

今回の運転では，滞留時間を長くしたため高濃度（15～20 g／ℓ）のポリエチレンスラリーが得られた。

この程度のスラリー濃度では，反応圧力の制御はそれほど困難ではなかった。

従来，スラリー中のポリエチレン濃度は，スラリーを第3ブタノール水溶液で希釈して，濁度により求めていたが，高濃度スラリーで希釈率を大きくして測定する場合，希釈の方法などにより，実際の値より高い濃度を示すことが明らかになった。

図9の運転データには，従来より用いていた濁度計によるポリマー濃度の測定結果と，スラリーを一定量採取し，赤外線ランプで乾燥したのち重量を測定して求めたポリマー濃度の両者を比較のために示した。

3.6 PICW－5の運転

3.6.1 運転計画

(1) 目　　的

(i) 高圧長時間運転

(ii) 媒体濃度変化による影響の検討

(2) 運転予定日 － 昭和45年4月8日～10日（50時間運転）

(3) 運転体制 － 2直2交代　1班6名

(4) 運転条件 － 表7に示す

なお，運転にあたっての注意事項は次のとおり

(i) スラリー中のポリマー濃度測定は赤外線ランプ乾燥による重量直接測定による。

(ii) ポリエチレンサンプルは，定常濃度に達した時点から採るものとし，スラリーとして約200ℓ保存，残りはすべて粉末化する。

(iii) ドラム缶に取出したスラリーは，取出した順番と時間を明記しておくこと。

(iv) スラリー中のポリマー濃度測定用サンプルは，減圧パイプ（M317，M318）と中圧分離器（#120A）との間のサンプリングラインから採る。

(v) 供給媒体濃度は2時間毎に，媒体循環ポンプ（P304）出口ドレン抜きよりサンプリングして濃度測定を行なう。

3.6.2　運転準備

(1)　点検，修理，改造

(i)　高圧分離器内スラリー取出ノズル（上）の変更

前回の運転では，ノズルにステンレス網のフィルターを取付けたが，目が細かすぎたため，フィルターの全面にポリマーが付着し，フィルターが圧縮変形した。このためフィルターを取除き従来のノズルに変更した。

(ii)　主要機器について点検を行なった。

(2)　反応器の組立

(i)　前回と同様，反応器内洗浄および撹取羽根，内筒の掃除をしたのち，反応器の組立を行なった。

(ii)　反応器，高圧分離器を窒素で４００Kg/cm²·Gまで加圧，ガスの漏洩テストを行なったが，漏れはなかった。

(3)　原料の準備

(i)　前回の運転で得られたポリエチレンスラリーを完成したブタノール回収装置（蒸留器）により処理し，媒体を回収した。

(ii)　回収媒体の第３ブタノール濃度の調合を含め，反応媒体を２種類および初期仕込液を調製した。

反応媒体（８３wt%　t－Bu OH）　－　約２ m³

反応媒体（７５wt%　t－Bu OH）　－　約 0.6 m³

初期仕込液（５３wt%　t－Bu OH）　－　約 0.１５ m³

3.6.3　運転経過

(1)　運転の概要

運転準備の遅れのため，運転は４月１３日に開始された。従来どおりのスタートアップ作業を行ない１６時１０分照射を開始したが，メカニカルシールの予期せぬトラブルのため１９時１５分急きょ照射を中止しシャットダウンした。

(2)　トラブルの状況

昇圧を行ない圧力が４００Kg/cm²·Gになったとき，軸封液圧入装置（M３０３）の軸封液高圧側戻り流量は０ℓ/min であったが，圧力が４３０Kg/cm²·G に保持されかつ低圧側戻り流量が十分であったので，撹取機を回転させ（３０rpm）反応を開始した。

反応開始後約３０分後（１６時４０分）反応圧力が３８０Kg/cm²·Gまで急に低下し，２０秒程続いたのち，PCV－１Cの閉止により反応圧力が４００Kg/cm²·Gまで回復するという現象が起き，その後もこの現象がたびたび発生した。また，この現象に呼応して軸封液圧入装置（M３０３）の圧力低下を示すアラーム（ＰＵＡ）が点灯した。

１８時２５分頃アラーム（PUA）点灯で現場へ行ったところ，軸封液高圧側戻り圧力は390 Kg/cm²·Gを示していたので，圧力を上げるため一次圧調整弁を調整しようとしたところ急に４５０Kg/cm²·Gまで上昇した。

反応圧力のコントロールの不安定は，軸封液高圧側戻り流量が０ℓ/min に起因していると思われたことから，高圧側戻り流量を出そうと努力したがうまくいかなかった。

１９時頃，反応圧力が上昇しはじめたので，圧力コントロールバルブPCV-10の作動不良かと思いPCV-10のバイパスバルブを開けたが，更に圧力が上昇するのでガス圧縮機(#112)および媒体供給ポンプ(#205)の運転を停止した．しかし，なお圧力上昇があるので緊急放出弁および高圧分離器ドレン弁を開き300Kg/cm²·Gまで放圧した。

このときの軸封液高圧側戻り圧力は300Kg/cm²·Gで，反応圧力と同じ値を示していた。

直ちに運転中止を決定，１９時１５分反応を停止し，高圧分離器ドレン弁から放圧した。

このとき放出されたのは多量の液体（ほとんど水）であった。

(3) トラブルの原因

トラブルの状況から，反応圧力が異常に上昇した原因は，メカニカルシールの故障であることは明らかであった。

すなわち，軸封液高圧側戻り流量が0 ℓ/minと少なく高圧側戻り圧力が反応圧力より低下することがたびたびあったため，メカニカルシールのノーコンタクトシールが破損した。そのため，今度は軸封液が反応器内に入り込むようになり，反応圧力を上昇させたものである。

(4) 対策

高圧側戻り流量と低圧側戻り流量の分配はメカニカルシール内部のオリフィスで行なっているため，高圧側戻り流量が少なくなっても，外部から調整することができない。

三菱重工(株)，日本シールオール(株)，原研の三者で打合せを行なった結果，オリフィスによる流量分配方法をやめ，オリフィスに代えて外部にバルブを取付け，バルブの調節により流量の分配を行なう方法に変更することとなった。

なお，メカニカルシールの修理および改造は４月１７日・１８日の両日にわたって行なわれ，１８日の反応器水圧テスト，掻取羽根の回転テストを通して行なわれた，メカニカルシールおよび軸封液圧入装置の作動テストは良好であった。

表7 運転計画

実験条件＼条件番号	条件 I	条件 II
反応圧力	400 Kg/cm²·G	400 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	12.6 Kg/hr	12.6 Kg/hr
媒体送入量	45.8 ℓ/hr	51.4 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83 wt%	75 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率	0.64	0.64
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

3.7　ＰＩＣＷ－６－１～６－２の運転

3.7.1　運転計画

(1)　目　的

(i)　多量サンプルの製造

(ii)　反応解析用のデータ取得

(2)　運転予定日　　昭和４５年４月２２日～２４日　（５０時間運転）

(3)　運転体制　　２直２交代　１班６名

(4)　運転条件　　表８に示した。

3.7.2　運転準備

(1)　故障したメカニカルシールの修復に関しては 3.6.3－(4)に記述した。また反応器関係の組立等に関しても同時に行なわれたのでここでは省略する。

反応媒体は前回調製してあるものを使用した。

(2)　残工事分

(i)　高圧分離器（＃１２０Ｂ）にエア作動式安全弁（ＳＶ－３６）を新設

(ii)　バッファータンク（＃１１４）にドレンバルブを新設

(iii)　バッファータンク（＃１１４）からガス循環用圧縮機（＃１１５）をバイパスしてバッファータンク（＃１１６）に入るラインを新設

(iv)　液面コントロールバルブ（ＬＣＶ－３０１）の接液部をステンレス製（ＳＵＳ－２７）に交換

(v)　減圧コイル（Ｍ３１７，Ｍ３１８）の後にスラリーのサンプリングラインを新設

3.7.3　運転経過

(1)　運転の概要

４月２２日予定通り運転を開始した。

運転技術が向上したことにより，スタートアップ作業が順調に進み，１２時１５分には反応開始のはこびとなった。運転は特に大きなトラブルもなく順調に進み，２６時間後の翌２３日１４時１５分反応圧力を３００Kg/cm² Gに上げ条件Ⅱの運転に移り，予定運転時間である５０時間後の２４日１４時１５分運転を終了した。

(2)　運転データ　－　図１０に示した。

(3)　運転状況，トラブル

(i)　圧力，温度のコントロールは良好であった。

(ii)　反応媒体はプランジャーポンプ（＃２０５）で送入しているにもかかわらず，媒体脱酸素タンク（Ｖ３１５Ａ，Ｂ）の液面低下による流量の測定結果は，従来どおり大きく変動した。

(iii)　中圧分離器液面コントロールバルブ（ＬＣＶ－３０１）が２３日９時頃より作動不良となり，バイパスバルブの開閉により液面を調整した。

(iv)　溶存酸素分析計が２２日１７時頃より不調となりバラツキが多くなった。

(v)　蒸留器によるポリエチレンスラリーの蒸留操作は，ボトム液温が約９０℃になったら一定量抜出し，水で２倍に希釈したスラリーを１０～１５ ℓ送入することを繰返して行

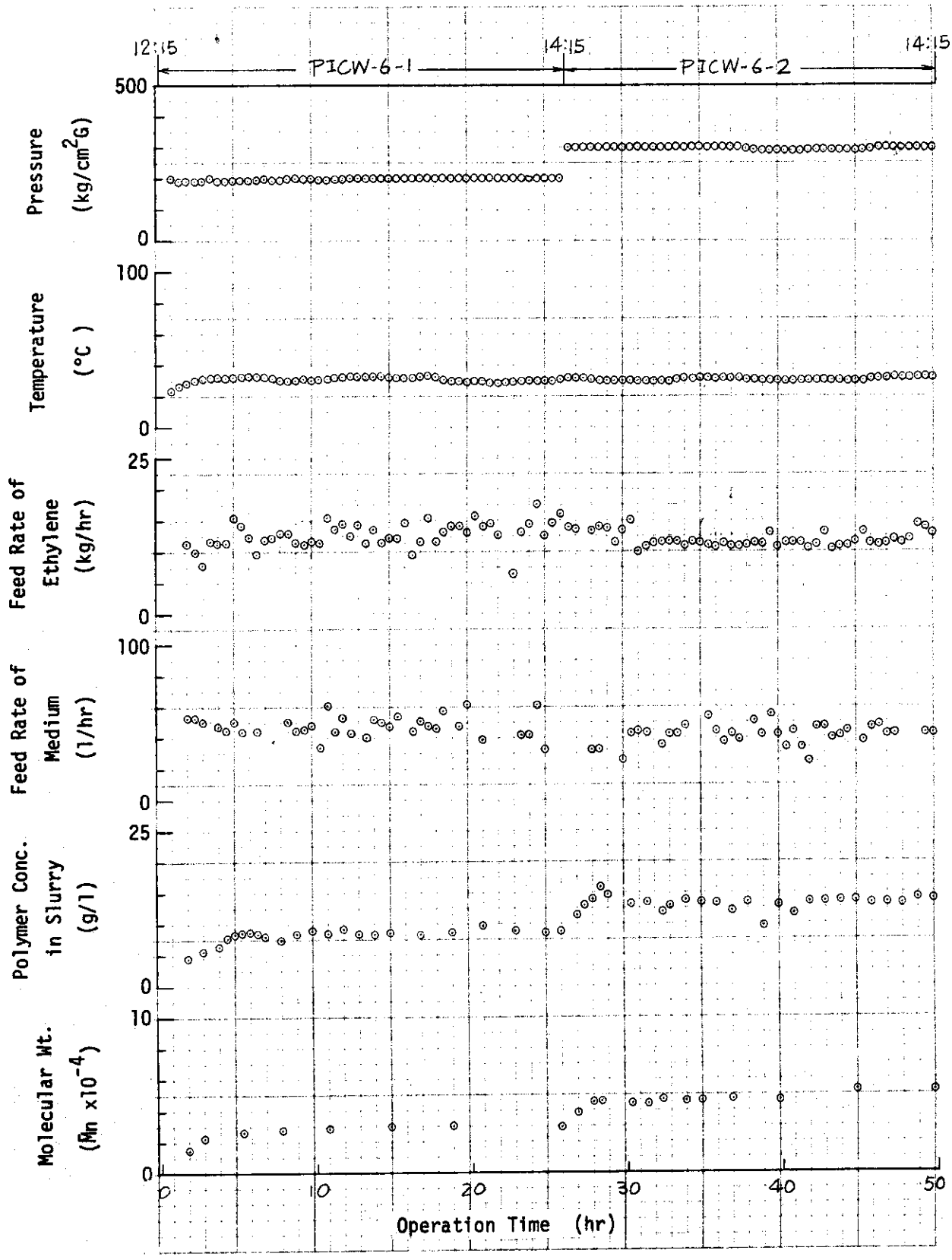


図10　PICW−6−1〜6−2の運転データ

なった。

(vi) ポリマー分離装置は，蒸留器から抜出したスラリーをギヤポンプで送入し，蒸留系とのバランスをはかった。

(vii) PICW-6-1から6-2に条件を変更したとき，軸封液圧入装置（M301）高圧側戻り流量が一時的に減少し，その後もときどき変動した。

3.7.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 - 表9に示した。

(2) 付着状況

反応器壁および内筒壁へのポリマーの付着は従来どおりほとんど無かったが，掻取羽根への付着量が多かった。

また，重液相流下堰の片側がポリマーで閉塞していた。

(3) 考察

従来の運転では，エチレンガス送入量および媒体送入量のコントロールに難点があった。今回の運転では，条件IIの運転におけるエチレンガス送入量の制御は良好であったが，媒体脱酸素タンク（V315A，B）の液面低下による媒体送入量の測定結果では，やはり流量に大きな変動があった。

媒体流量の不安定について検討した結果

(i) 脱酸素を行なうためにバブリングをしているが，このバブリングにより液面計の液面が変化するのではないか。

(ii) バブリング用窒素ガスが，媒体とともに媒体送入ポンプに入るため，ポンプに定量性がなくなるのでないか。

(iii) 媒体脱酸素タンクの液面を測定する時間間隔が個人によって異なるためではないか。

などが原因として考えられ，これに対する対策として

(i) 媒体送入量の積算計をとりつける。

(ii) 媒体タンクの液面を読むときはバブリングをとめる。

(iii) 標準時計を購入し，時計合せを行なう。

の3点が出された。

媒体送入量の変動という問題が残ってはいるが，今回の運転では，酸素の混入も無く，スラリー中のポリマー濃度変化からみる限り，反応開始から約5時間で定常に達し，定常後のポリマー濃度もほぼ一定で，非常に安定した運転を行なうことができた。

3.8 PICW-7～8の運転

3.8.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 反応解析 エチレン分率の高い反応組成における反応

(ii) サンプルの製造

(2) 運転予定日 昭和45年5月11日～13日 （45時間運転）

(3) 運転体制 2直2交代 1班6名（5名）

表8　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条　件　I	条　件　II
反応圧力	200 Kg/cm²·G	300 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	11.5 Kg/hr	11.6 Kg/hr
媒体送入量	44.0 ℓ/hr	45.1 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75 wt%	75 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率	0.64	0.64
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

表9　PICW-6-1～6-2の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW-6-1	PICW-6-2
反応圧力	200 Kg/cm²·G	300 Kg/cm²·G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.8×10^{5} rad/hr	1.8×10^{5} rad/hr
エチレンモル分率	0.37	0.39
第3ブタノールモル分率	0.36	0.35
平均滞留時間	0.70 hr	0.77 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	8.4 g/ℓ	13.0 g/ℓ
空時収率	8.7 g/ℓ·hr	12.6 g/ℓ·hr
数平均分子量	3.0×10^{4}	4.8×10^{4}
ポリマー鎖数	2.03×10^{-4} mol/ℓ	2.02×10^{-4} mol/ℓ

(4) 運転条件　　表１０に示すとおり

3.8.2 運転準備

(1) 反応器の組立

(i) 反応器内洗浄および掻取羽根，内筒等の掃除をしたのち，従来どおりの方法で反応器の組立を行なった。

(ii) 反応器ならびに高圧系の圧テストおよび掻取羽根の回転テストを行ない異常はなかった。

(2) 原料の準備

初期仕込液（５３wt％t－Bu OH）－ １００ℓ調製

反応媒体　（８０wt％t－BuOH）— 約 1.5 m^3 調製

(3) 機器の点検修理

(i) 中圧分離器液面コントロールバルブ（LCV－３０１）を分解，点検

(ii) 高圧分離器 － 重液相循環ポンプ間のドレンバルブを交換（たてもれのため）

(iii) 溶存酸素分析計のチェック

3.8.3 運転経過

(1) 運転の概要

５月１１日予定どおり運転が開始された。

スタートアップ作業は順調に進み，１１日１２時１５分反応を開始した。

同日，１９時５０分頃，突然，照射室内に設置してある可燃性ガス検知器が作動し，照射室内に消火用の炭酸ガスが吹出した。このため，直ちに反応を停止し，緊急放圧および系内の窒素置換を行ない，運転を中断した。

炭酸ガス吹出しの原因が明らかになり，対策および処置をとったのち（詳細は後述）翌１２日１６時３５分運転を再開した。

なお，運転の再開にあたっては反応器の蓋開けは行なわず，反応器内を媒体で十分洗浄したのち通常の方法でスターアップした。

その後，運転は順調に進んだが，５月１２日２２時頃から，軸封液圧入装置のシーラントタンクの液面が低下する傾向をみせはじめた。

翌１３日０時頃，照射室内での軸封液の漏洩が明らかとなり，また軸封液の減少量も多くなり，水道水を補充して運転を続行した。

同日，３時２５分軸封液高圧側戻り流量の減少が激しくなったので，運転を停止した。

(2) 運転データ － PICW-7，8の運転条件およびスラリー中のポリマー濃度および分子量の経時変化を図１１に示した。

(3) 運転状況

(i) 圧力，温度の制御は前回と同様良好であった。

(ii) エチレン送入量は比較的良好にコントロールされた。

(iii) 媒体送入量は，媒体供給ポンプ（＃２０５）のバイエルを最低にしても，PICW－８の条件である２１.９ℓ／hr にはならなかった。

(iv) スラリー吐出量は中圧分離器の液面を一定にするように努力したので，バラツキは従

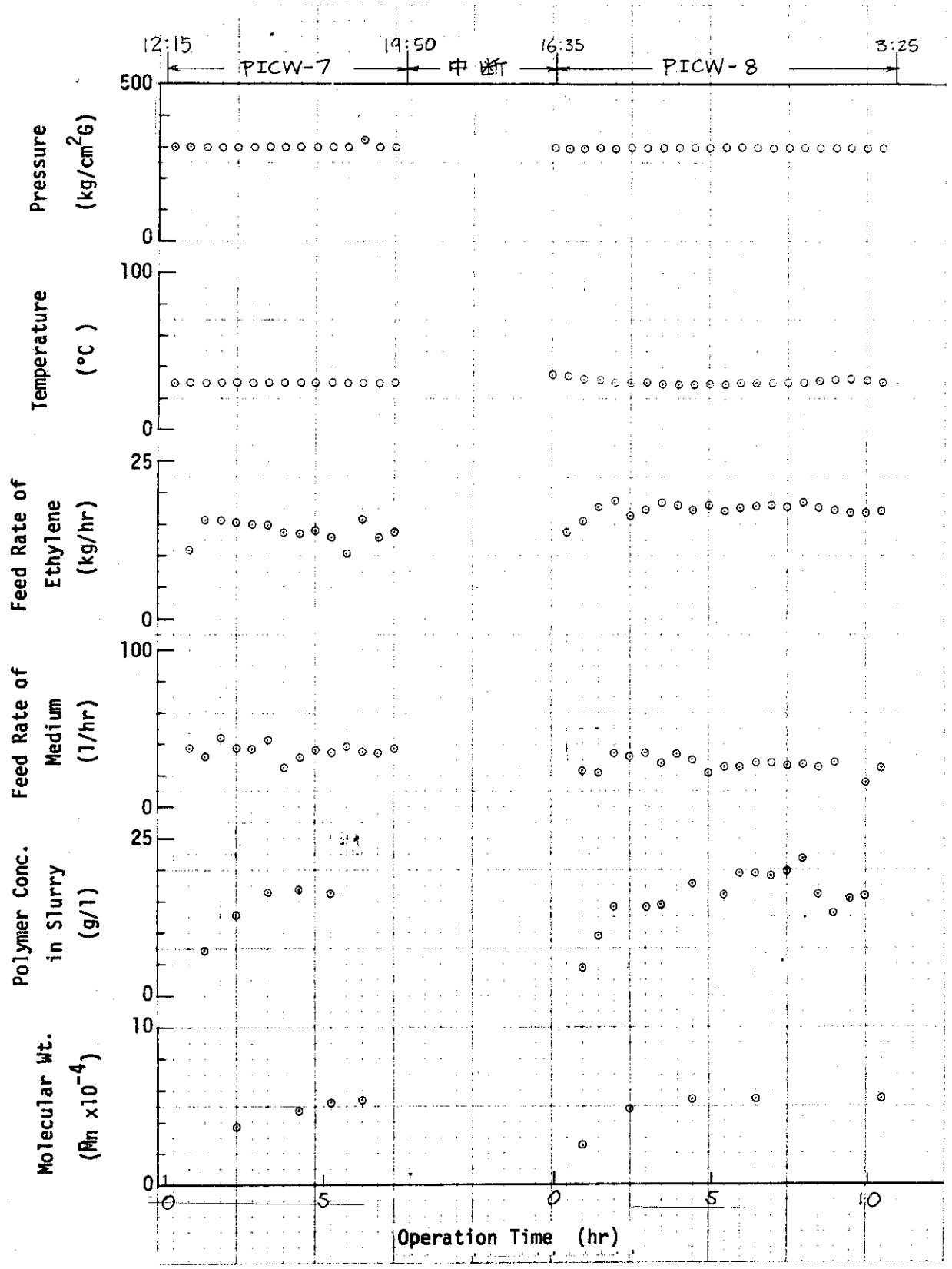


図11　PICW−7～8の運転データ

来より小さくなった。

(V) 蒸留器およびポリマー浮遊分離装置の処理能力は，今回の運転条件下では十分であった。（操作方法は前回と同じ）

(4) トラブル（炭酸ガスの吹出し）

(i) 状　況

5月11日，エチレン放射線重合開発試験装置を運転中，同日19時50分頃，操作室にある可燃性ガス警報器3個のうち，第3ケーブ内反応器横に設置してある検出器が作動し，アラームを発した。

操作室で監視にあたっていた室員が，直ちに第3ケーブ内を確認したところ，ケーブ内は炭酸ガスの吹出しで真白になっていた。

(ii) 処　置

可燃性ガス警報器の作動と炭酸ガスの吹出しを確認した室員は，直ちに照射中止を照射施設課員に依頼したのち，緊急停止の処置をとり，系内を窒素置換し運転を中止した。

また，炭酸ガスが吹出したこと，および吹出しの際ケーブ内の空調が停止しなかったことなど，すぐ処置すべきことがあったので，工務課長および安全管理課長に連絡をとり，現場に急行願った。

(iii) 原　因

第3ケーブ内の換気が十分行なわれたのち，ケーブ内に立入ったところ，反応器メカニカルシール用の軸封液が，フィルターと配管との継目から霧状になって吹出していた。

このことから，軸封液に使用していた第3ブタノール水溶液（10wt%t-BuOH）のミストが可燃性ガス検知器に当り，検知器ブリッジのバランスをくずしたため，可燃性ガス警報器が作動し，これと連動している炭酸ガス消火装置が働き，炭酸ガスの吹出しに至ったものと推定された。

(iv) 対　策

フィルターの配管継手部はシールテープを巻き直して条件Ⅱの運転に入った。条件Ⅱの運転でもまた軸封液が漏洩したが，これは配管ねじ部にクラックが入っていたためであった。（カラーチェックの結果判明）。そのため恒久対策として，フィルター配管継手部に応力が集中しないようにフィルターおよび配管のサポートを十分にとること，フィルターをケーブ外に移設すること。フィルターの配管継手部をねじ継手から溶接に変更することおよび軸封液を第3ブタノール水溶液から水に変更することの4点を決定した。

3.8.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表11に示した。

(2) 付着状況

約20時間の運転中断があったため，反応時間が短かかったにもかかわらず，ポリマーの付着状況は従来とあまり変りなかった。付着状況については図12に示した。

(3) 考　察

軸封液漏洩による炭酸ガス吹出しというトラブルのため，計画どおりの運転が行なえなかっ

表１０　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条　件　Ⅰ	条　件　Ⅱ
反応圧力	300 Kg/cm²・G	300 Kg/cm²・G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	ペンシル12本	ペンシル12本
エチレン送入量	14.0 Kg/hr	18.1 Kg/hr
媒体送入量	33.6 ℓ/hr	21.9 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	80 wt%	80 wt%
エチレン重量分率	0.36	0.55
第3ブタノール重量分率	0.54	0.42
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

表１１　ＰＩＣＷ－７～８の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW-7	PICW-8
反応圧力	300 Kg/cm²・G	295 Kg/cm²・G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.8×10^{5} rad/hr	1.8×10^{5} rad/hr
エチレンモル分率	0.49	0.64
第3ブタノールモル分率	0.33	0.25
平均滞留時間	0.80	0.76
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	17.0 g/ℓ	19.5 g/ℓ
空時収率	12.8 g/ℓ・hr	11.8 g/ℓ・hr
数平均分子量	5.4×10^{4}	5.5×10^{4}
ポリマー鎖数	1.90×10^{-4} mol/ℓ	1.63×10^{-4} mol/ℓ

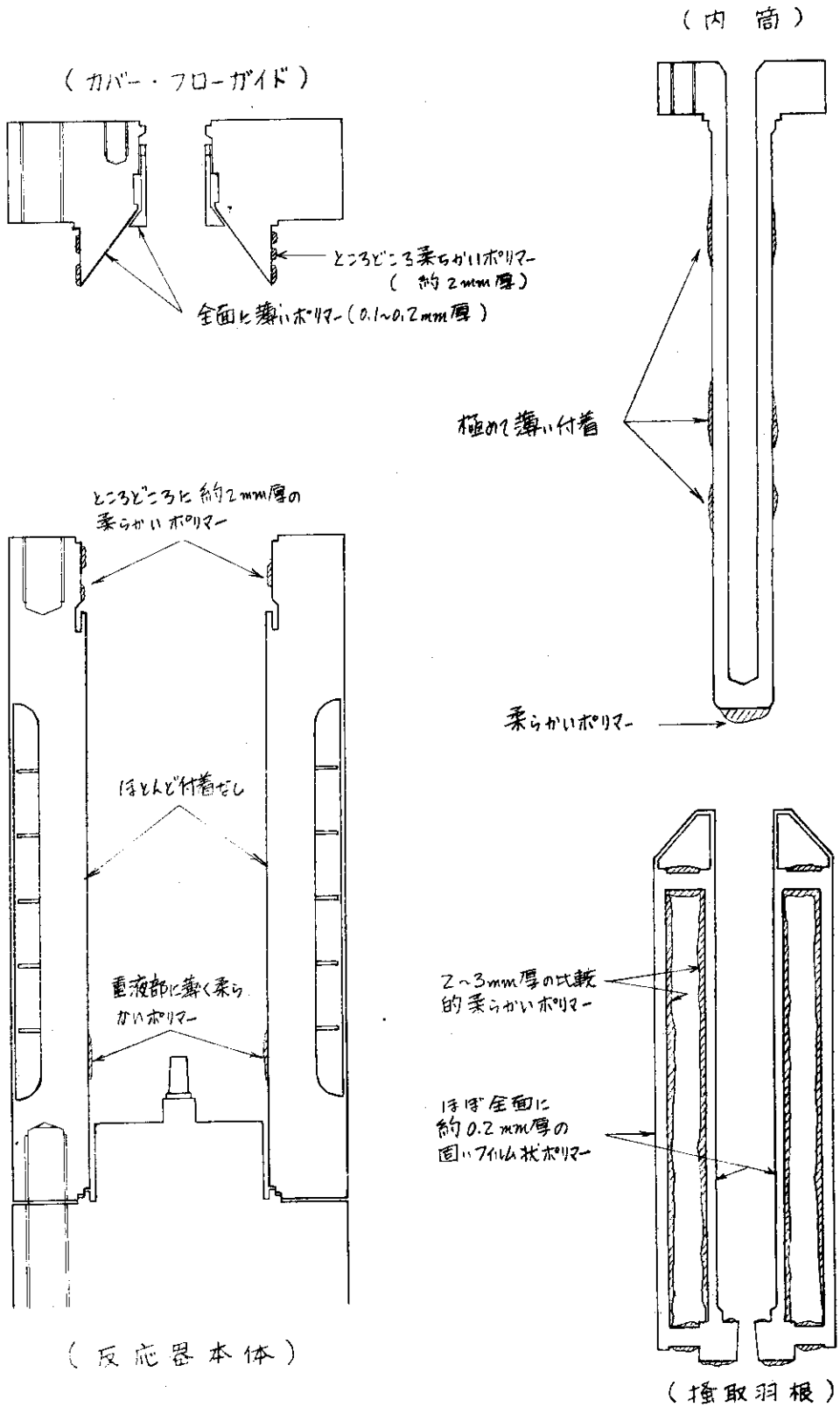


図12　PICW−7〜8 ポリマーの付着状況

た。

しかし，PICW-7，8 ともに定常時におけるポリマー濃度および分子量のデータを取得することができた。

反応組成の変化による影響については，現段階ではまだ明らかではないが，PICW-6-2，PICW-8の運転結果では，エチレン濃度の増加に伴い分子量はやや増大するが，空時収率はそれほど変化しない傾向を示した。

今後さらに広範囲の反応組成についての検討が必要である。

3.9 PICW—9～10の運転

3.9.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 反応解析　反応温度の影響

(ii) サンプルの製造

(2) 運転予定日　昭和45年5月27日～29日（50時間運転）

(3) 運転体制　2直2交代　1班6名（5名）

(4) 運転条件　表12に示した。

3.9.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 軸封液ラインフィルターの移設（照射室内から外へ）およびフィルターねじ込継手部の溶接

(ii) ガス圧縮機（#112）のダイヤフラムの交換

(2) 反応器組立

従来どおり，洗浄，組立，各種検査および圧力テストを行なった。

(3) 原料

前回の運転で回収した第3ブタノール水溶液の濃度調整および不足分の新規調製を行ない，あわせて反応媒体（75wt%t-Bu OHaq）を約2 m^3 準備した。

なお，初期仕込液も従来どおり準備した。

3.9.3 運転経過

(1) 運転の概要

予定どおり5月27日運転を開始した。

反応媒体の脱酸素等に時間がかかり，スタートアップが遅れ，反応を開始したのは同日21時45分であった。反応開始後は特にトラブルも無く，約19時間後の28日17時に，条件を変更し条件IIの運転に移った。その後も運転は順調に進み翌29日12時に運転を終了した。

(2) 運転データ － 図13に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力は従来どおりの方法で制御し良好であった。

(ii) 温度コントロールは，反応器ジャケットへ通す温水の温度を調節して行なった。温水タンク内の温度を反応温度より4～5℃高めで一定にしておくと反応温度は一定に保た

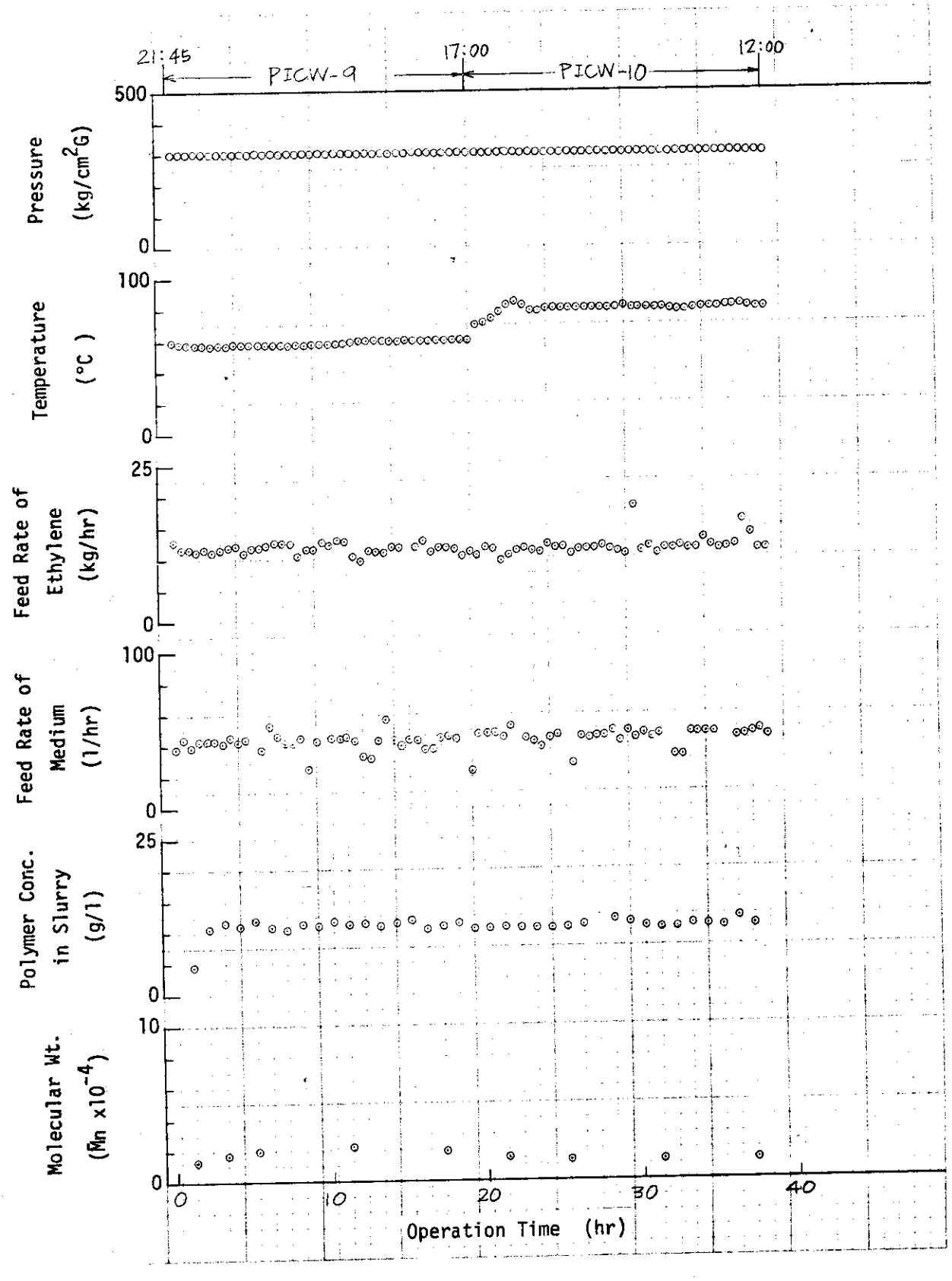


図 13　PICW−9～10 の運転データ

れ，コントロールが容易であった。

(iii) エチレン送入量および媒体送入量は共にほぼ設定どおりであった。

(iv) 反応温度が６０℃，８０℃の場合における生成ポリエチレンスラリーは，３０℃重合のスラリーに比較して粘度が低く，サラサラしていた。また，スラリー中に溶存するエチレン量も少なかった。

(v) スラリーの蒸留は従来どおりの方法で行なったが，蒸留が容易であり，かつ，ポリマーの分離回収も簡単であった。

(vi) 空気圧縮機のアンローダーがときどき作動不良となった。

(vii) 運転終了後放圧時に，圧力が５０～６０Kg/cm²·Gで高圧分離器（#１２０Ｂ）スラリー出口ノズルおよび減圧パイプ上流弁などが，ポリマーにより閉塞した。

3.9.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果

実験条件と結果をまとめて表１３に示した。

(2) 付着状況

反応器内部，内筒およびフローディストリビューターの付着状況を図１４－a～１４－cに示した。

(3) 考 察

今回初めて，反応温度を上げた実験を行なったが，温度制御は良好であった。

しかし，反応器上部（TR－４Ｂ）と下部（ＴR－４Ａ）とで温度差があり，反応器下部の温度の方が４～５℃高かった。

これは，反応器内の温度分布に起因しているのか，温度の測定方法（熱電対が反応器壁にあるので，器壁の温度を検出しているかもしれない）に起因しているのかは明らかではない。

もし，反応器内に大きな温度分布が生じるようであれば，送入エチレン，媒体等も予熱器（#１１７，E－３０３A，E－３０３Ｂ）で予熱する必要があろう。

3.１０ ＰＩＣＷ－１１～１３の運転

3.１０.１ 運転計画

(1) 目 的

(i) 反応解析　反応温度の影響および８０℃重合における滞留時間依存性

(ii) サンプルの製造

(2) 運転予定日　昭和４５年６月１７～１９日（５０時間運転）

(3) 運転体制　２直２交代　１班６名

(4) 運転条件　表１４に示した

3.１０.２ 運転準備

(1) 反応器組立

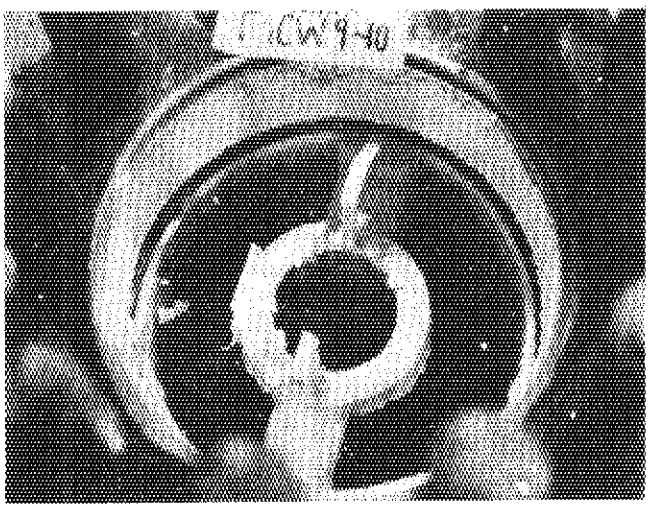
前回と同様の手順で反応器の組立を行なった。圧テストを行なったところ約３７０Kg/cm²·Gで内筒シール部から漏洩があった。窒素を放圧し増締したのち再圧テストを行ない，４００Kg/cm²·Gで漏れのないことを確認した。

表１２　運　転　計　画

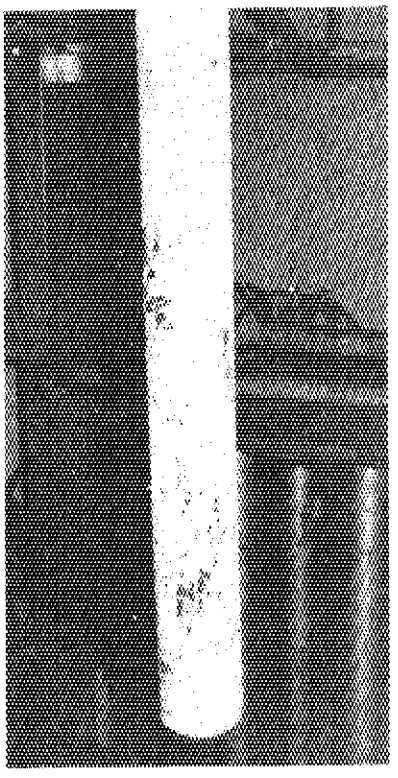
実験条件 ＼ 条件番号	条　件　Ⅰ	条　件　Ⅱ
反応圧力	300 Kg/cm²•G	300 Kg/cm²•G
反応温度	60 ℃	80 ℃
平均線量率	ペンシル　12本	ペンシル　12本
エチレン送入量	11.6 Kg/hr	11.6 Kg/hr
媒体送入量	45.1 ℓ/hr	45.1 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75 wt%	75 wt%
エチレン重量分率	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率	0.64	0.64
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

表１３　ＰＩＣＷ－９～１０の運転条件と結果

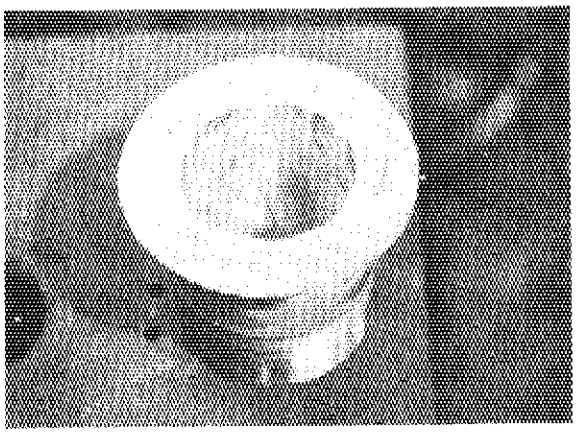
実験条件と結果 ＼ 実験番号	ＰＩＣＷ－９	ＰＩＣＷ－１０
反応圧力	300 Kg/cm²•G	300 Kg/cm²•G
反応温度	60 ℃	80 ℃
平均線量率	1.8×10^{5} rad/hr	1.8×10^{5} rad/hr
エチレンモル分率	0.39	0.37
第3ブタノールモル分率	0.34	0.34
平均滞留時間	0.70 hr	0.65 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	11.4 g/ℓ	10.6 g/ℓ
空時収率	10.8 g/ℓ•hr	10.7 g/ℓ•hr
数平均分子量	2.0×10^{4}	1.3×10^{4}
ポリマー鎖数	3.78×10^{-4} mol/ℓ	5.35×10^{-4} mol/ℓ



(a) 反応器内部



(b) 内　　筒



(c) フローディストリビュター

図14　　PICW−9〜10 ポリマーの付着状況

(2) 原料

反応媒体および初期仕込液の調整に関しては前回と同様であるので省略する。

3.10.3 運転経過

(1) 運転の概要

6月17日予定どおり運転に入った。

スタートアップ時にコントロールバルブ（PCV-302）にトラブルがあり，スタートアップが遅れ，同日17時35分反応を開始した（条件Ⅰ）。24時間後の18日17時35分，条件を変更し条件Ⅱの運転に移行した。条件Ⅱの運転はPICW-10の再現実験で，約8時間運転したのち翌19日1時40分条件Ⅲに運転条件を変更した。同日14時30分頃瞬時停電があり，ほとんどの回転機器が停止した。直ちに再起動させたが，軸封液圧入装置（M303）が不調になったため，運転を終了した。

(2) 運転データ － 図15に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，温度，流量の制御方法は前回と同じで制御状態は良好であった。

(ii) 反応器出口配管の表面温度を測定したところ，PICW-11では反応器下部温度（TR-4A）が46℃のところ配管表面温度は44℃，PICW-12では同じく81℃のところ75℃であった。

(iii) 媒体供給ポンプ（#205）は低流量吐出域で使用するためプーリーを変更して使用した。

(iv) PICW-11のスラリー性状は30℃重合によるスラリー性状に似ていたが，PICW-12，13の80℃重合スラリーはPICW-9，10のスラリーと同様粘度が低くサラサラしていた。

(v) スタートアップ時に，圧力コントロールバルブ（PCV-302）に水が入り作動不良となった。ドレンを抜きPCV-302を分解修理した。

(vi) PICW-13では，ガス圧縮機を#112から#113に切替えてエチレンを送入した。流量制御はPCV-302で行なったが，コントロールがやや困難であった。また，19日12時頃PCV-302が凍結のため全閉できなくなり送入量が低下したので，ガス圧縮機（#113）1段目吸入圧を調節して送入量をコントロールした。

(vii) 19日14時30分頃，瞬時停電があったため，媒体供給ポンプ（#205）および空気圧縮機を除く全ての回転機器が停止した。直ちに，軸封液圧入装置（M303）ポンプを再起動させたが，軸封液低圧側戻り流量が0 ℓ/minとなってしまったので運転を中止した。

3.10.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表15に示した。

(2) 付着状況 － 図16に示した。

(3) 考 察

PICW-12では，PICW-10の再現性実験を試みたところ，空時収率，分子量ともに比較的良い一致を示したことから，運転技術の向上および運転方法の確立がほぼ達成されたもの

表14　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300
反応温度（℃）	45	80	80
平均線量率（10^5rad／hr）	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg／hr）	11.6	11.6	5.4
媒体送入量（ℓ／hr）	45.1	45.1	21.0
媒体中の第3ブタノール濃度（wt％）	75	75	75
エチレン重量分率（—）	0.25	0.25	0.25
第3ブタノール重量分率（—）	0.64	0.64	0.64
平均滞留時間（hr）	0.70	0.70	1.5
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	200	200

表15　PICW—11～13の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW—11	PICW—12	PICW—13
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300
反応温度（℃）	45	80	80
平均線量率（10^5rad／hr）	1.7	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	0.41	0.38	0.35
第3ブタノールモル分率（—）	0.35	0.34	0.34
平均滞留時間（hr）	0.76	0.67	1.36
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	200	200
スラリー中のポリマー濃度（g／ℓ）	14.5	12.0	23.0
空時収率（g／ℓ・hr）	13.1	11.6	11.4
数平均分子量（10^4）	4.4	1.5	1.5
ポリマー鎖数（10^{-4}mol／ℓ）	2.26	5.18	10.3

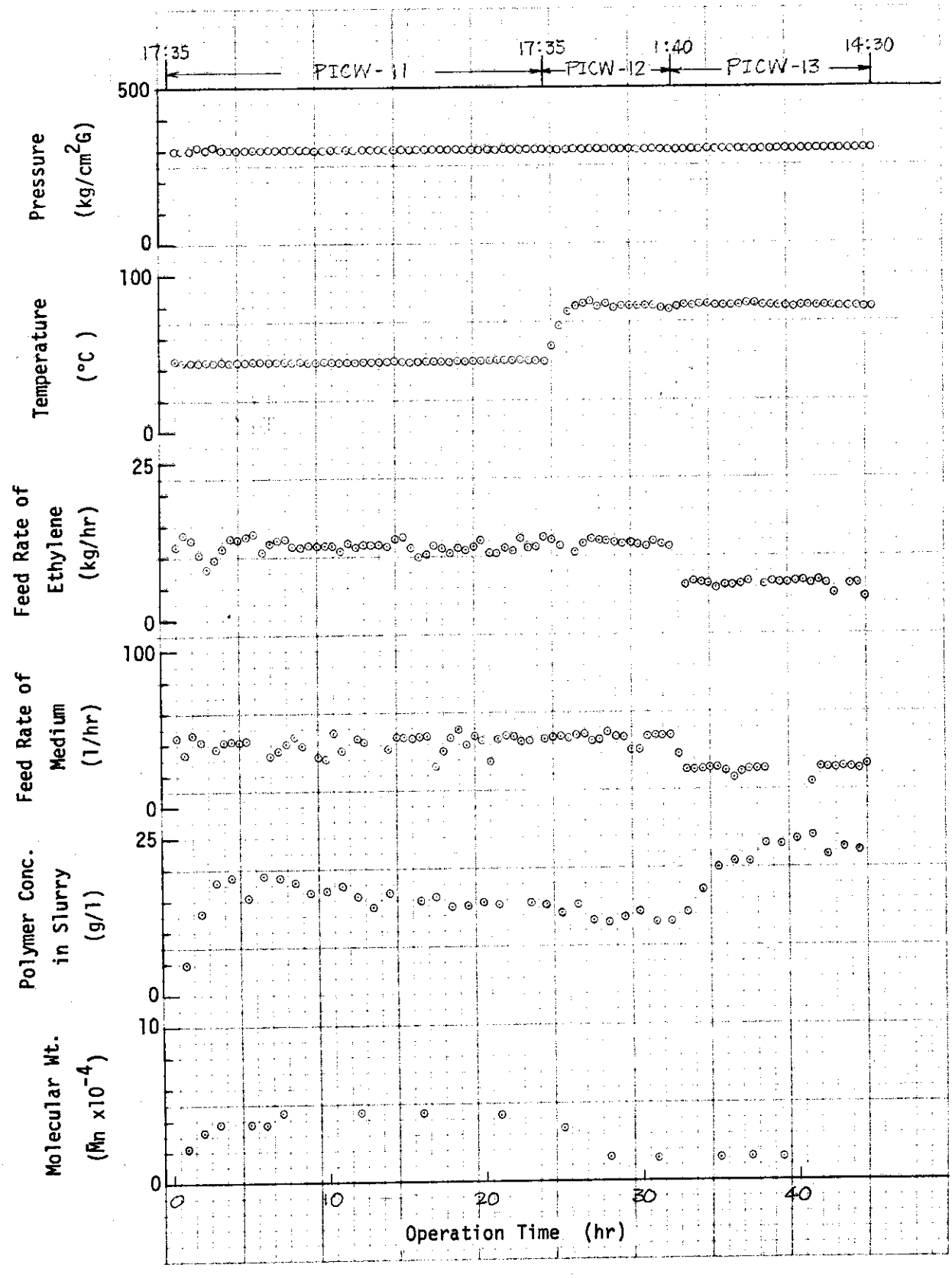


図１５　　ＰＩＣＷ−１１〜１３の運転データ

と思われる。

PICW-9～13 の一連の実験で，反応におよぼす温度の影響について調べたが，空時収率は反応温度によってあまり影響を受けないが，分子量は反応温度の増加に伴い急激に低下する傾向を示した。

また，PICW-12とPICW-13とにおける空時収率および分子量がほとんど同じであることから，平均滞留時間が0.7 hr以上における８０℃重合では，一応，定常重合であるといえよう。

3.11 PICW—14～15の運転

3.11.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 高分子量サンプルの製造

(ii) 反応解析 圧力の影響および反応組成の影響

(2) 運転予定日 昭和４５年６月３０日～７月２日（５０時間運転）

(3) 運転体制 ２直２交代 １班６名

(4) 運転条件 表１６に示した。

3.11.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 空気圧縮機，脱湿塔の点検整備

(ii) 計装用エア配管関係の点検整備

(iii) 蒸留器の内部の掃除（付着ポリマーの除去）

(iv) ポリマー処理装置の点検整備

(v) 屋外電気配線の整備

(vi) 軸封液圧入装置（M303）ポンプのプランジャーおよびグランドの交換ならびに一次圧調整弁の弁，弁座の修理，フラッシング

(2) 反応器の組立，媒体の調製 － 従来どおり

3.11.3 運転経過

(1) 運転の概要

スタートアップ作業が順調に進み，６月３０日１３時００分に反応を開始した（条件Ⅰ）。約３１時間の運転ののち，７月１日２０時１０分条件を変更し，条件Ⅱの運転に移行した。７月２日１３時３０分，掻取羽根駆動用トルクモータの油圧が上昇したので運転を終了した。

(2) 運転データー図１７に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力制御は，PICW-14，15共にほぼ良好に作動した。

(ii) PICW-14では，反応温度の制御は行なわなかったので，日中では３２～３３℃まで上昇した。PICW-15では冷水を通してコントロールした。

(iii) エチレンおよび媒体の送入量制御はほぼ順調であった。ただし，PICW-15では，エチレン送入量が多かったためか，PCV-302によるコントロールは困難であったの

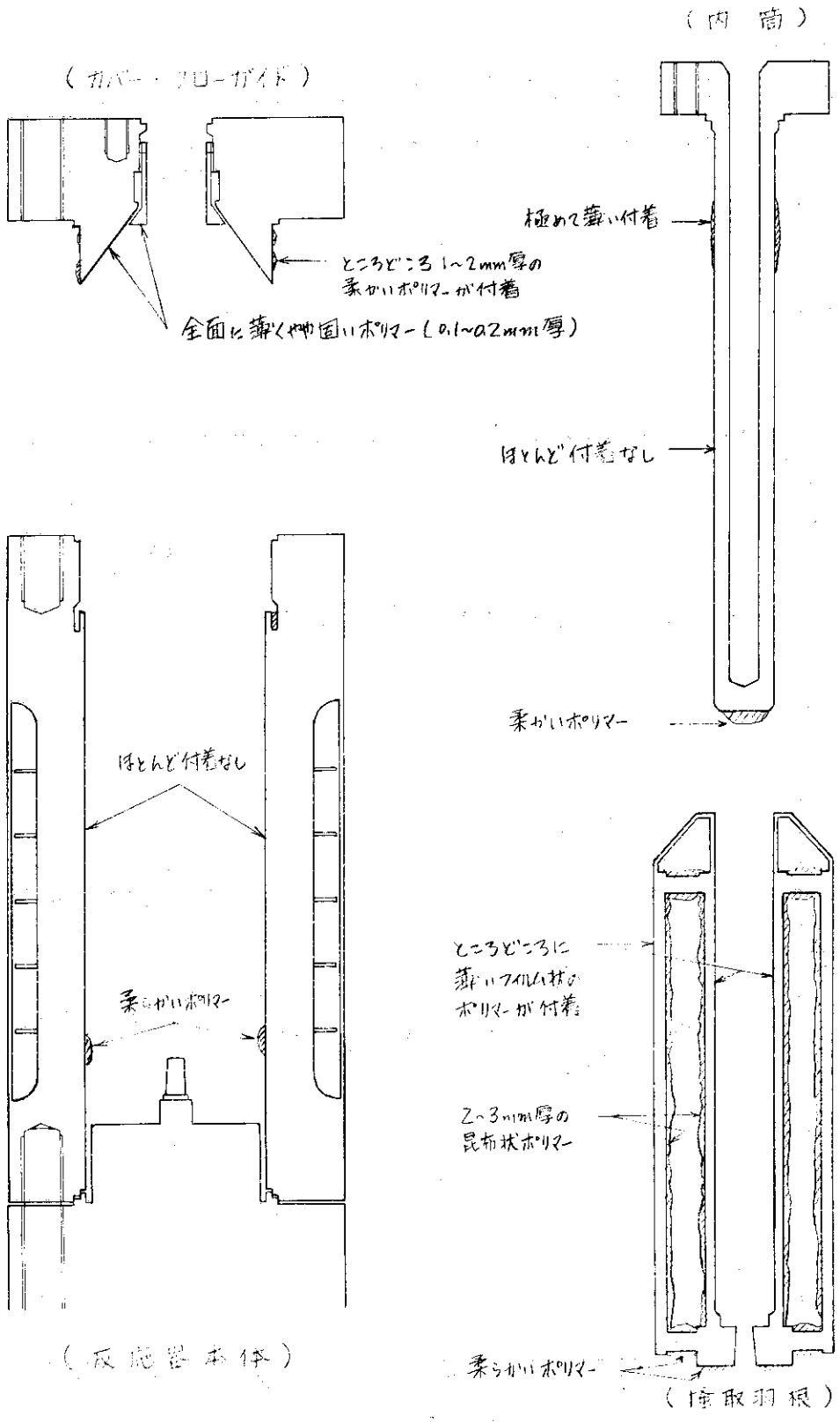


図16　PICW−11〜13 ポリマーの付着状況

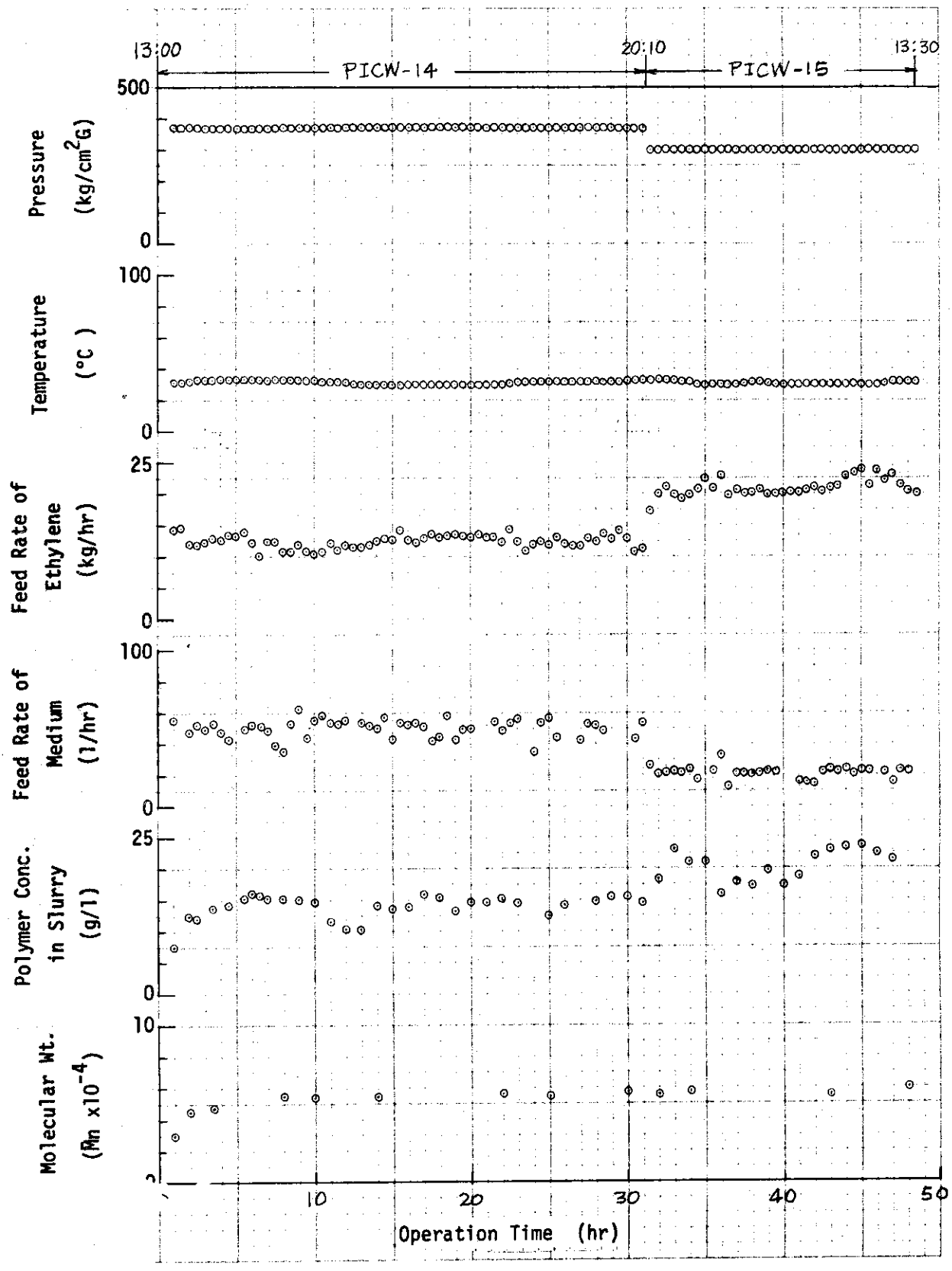


図１７　　ＰＩＣＷ－１４～１５ の運転データ

で，PCV－302を全閉し，ガス圧縮機（#112）の1段目1次圧を調節してエチレン送入量を制御した。

(iv) 重液相循環ポンプ（P301）のグランドから重液の漏洩があった。

(v) 図16で明らかなように，スラリー中のポリマー濃度はハンチングし，運転の定常が成立する状態においても一定しなかった。

(vi) 蒸留操作でボトム液の温度が92～95℃になるまでスラリーを蒸留すると，蒸留後のスラリーのポリマー浮遊分離は非常に容易であった。

(vii) 軸封液圧入装置（M303）の軸封液がかなりの割合で減少した。これは，ポンプのグランドからの漏れがほとんどである。

(viii) 掻取羽根駆動用トルクモーターの油圧は，30～45 Kg／cm²・G と変動しがちであったが，7月2日13時頃から上昇しはじめ50 Kg／cm²・G近くになったので，運転を終了することになった。

3.1 1.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表17に示した。

(2) 付着状況

反応器内のポリマー濃度が高かったせいか付着量は従来に比べて多く，約3.8 Kg あった。付着の状況については従来とあまり変りはなかったので省略する。

(3) 考 察

PICW－14では，反応圧力の影響について調べた。反応圧力以外の条件がほぼ同じであるPICW－6－1およびPICW－6－2の結果と比較するとポリマーの空時収率および分子量はともに反応圧力の増加にともなって増大する傾向を示した。また，反応組成の影響については，PICW－7，PICW－8および今回のPICW－15の運転結果から判断すると，反応層中のエチレン濃度が増大するとポリマーの空時収率は減少するが，ポリマーの分子量は増大する傾向を示し，基礎実験結果とほぼ良い一致を示した。

今回の運転で特徴的なことは，運転の定常状態が成立つ領域においても，スラリー中のポリマー濃度が一定にならずハンチングしたことである。

この領域におけるポリマー分子量は，ほぼ一定していることから，反応器内におけるポリマー濃度が変化していることは考えにくい。

スラリー中のポリマー濃度測定による誤差という見方もできるが，PICW－6，PICW－11で，運転の定常が成立つ直前におけるポリマー濃度は，定常時におけるポリマー濃度より高く，一つのピークを作ることが観測されていることから，高圧分離器内における重液相のレベルの変動などによるものとみることもできる。

いずれにせよ，ポリマー濃度の変動は，反応の本質的な現象であるのか，装置特性によるものかは明確ではなく，今後の課題である。

3.1 2 PICW－16～19の運転

3.1 2.1 運転計画

(1) 目 的

表16　運転計画

条件番号 / 実験条件	条件 I	条件 II
反応圧力	370 Kg/cm²•G	300 Kg/cm²•G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.7×10⁵ rad/hr	1.7×10⁵ rad/hr
エチレン送入量	12.6 Kg/hr	20.9 Kg/hr
媒体送入量	51.4 ℓ/hr	21.0 ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75 wt %	75 wt %
エチレン重量分率	0.25	0.60
第3ブタノール重量分率	0.64	0.36
平均滞留時間	0.70 hr	0.70 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr

表17　PICW−14〜15の運転条件と結果

実験番号 / 実験条件と結果	PICW−14	PICW−15
反応圧力	370 Kg/cm²•G	300 Kg/cm²•G
反応温度	30 ℃	30 ℃
平均線量率	1.7×10⁵ rad/hr	1.7×10⁵ rad/hr
エチレンモル分率	0.39	0.77
第3ブタノールモル分率	0.35	0.17
平均滞留時間	0.67 hr	0.71 hr
掻取羽根回転数	30 rpm	30 rpm
重液相循環量	200 ℓ/hr	200 ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	14.4 g/ℓ	22.5 g/ℓ
空時収率	15.5 g/ℓ•hr	10.2 g/ℓ•hr
数平均分子量	5.5×10⁴	6.0×10⁴
ポリマー鎖数	1.89×10⁻⁴ mol/ℓ	1.21×10⁻⁴ mol/ℓ

(i) 反応解析　滞留時間の影響

(ii) サンプル製造

(2) 運定予定日　昭和４５年７月２１日～２３日（５０時間運転）

(3) 運転体制　２直２交代　１班６名

(4) 運転条件　表１８に示した。

3.1 2.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 重液相循環ポンプのグラント修理および運転テスト

(ii) 蒸留器（M311）ボトム取出ラインに流量積算計取付

(2) 反応器組立および媒体の調製－従来どおり

3.1 2.3 運転経過

(1) 運転の概要

７月２１日予定通り運転に入り，スタートアップ作業を終え１４時０５分反応を開始した（条件Ⅰ）。１３時間後の翌２２日３時に条件を変更し，条件Ⅱの運転に移行した。同日１７時には条件Ⅲへ，さらに翌２３日１時には条件Ⅳへ運転条件を変更し，同日１０時０５分予定通りのデータを取得し運転を終了した。運転は極めて順調であった。

(2) 運転データ－図１８に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) PICW-16，17における圧力制御は従来どおりの方法で行ない，良好であった。PICW-18，19ではスラリーの吐出量が多く，圧力コントロールバルブ（PCV-1C）の容量不足のため，PCV-1Cのバイパスバルブも開けて圧力をコントロールさせたが良好に作動した。

(ii) 温度の制御は従来どおりの方法で行ない良好であった。PICW-19における温度制御方法は，PICW-9，10に同じである。

(iii) エチレン送入量および媒体送入量はほぼ良好にコントロールされた。PICW-18，19におけるエチレンの送入量はガス圧縮機（#112）の最大値であった。本来なら，約３０Kg/hrの吐出能力を有するが，PCV-302のバイパスライン閉止弁にたて漏れがあったこと，圧縮機吸入圧が２０～17.3Kg/cm²・Gであったことにより能力が低下したものである。

(iv) PICW-17からPICW-18に条件を変更する際，媒体供給ポンプ（#205）のプーリーを交換して吐出能力を上げた。（Max １００ℓ/hr）

(v) 軸封液圧入装置（M303）の軸封液高圧側戻り流量がかなり変動した。また，戻り流量の合計も反応開始時の１８ℓ/minから反応終了直前の９ℓ/minまで減少するとともに，軸封液の損失割合も増加した。

3.1 2.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果

PICW-16～19の運転結果をまとめて表１９に示した。

(2) 付着状況

表１８　運　転　計　画

実験条件 ＼ 条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ
反応圧力（Kg／cm²・G）	３００	３００	３００	３００
反応温度（℃）	３０	３０	３０	８０
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg／hr）	7.9	１２.０	２３.８	２１.８
媒体送入量（ℓ／hr）	３１.０	４７.０	９３.０	８５.０
媒体中の第３ブタノール濃度（wt％）	７５	７５	７５	７５
エチレンモル分率（—）	０.３５	０.３５	０.３５	０.３５
第３ブタノールモル分率（—）	０.３１	０.３１	０.３１	０.３１
平均滞留時間（hr）	１.２	０.８０	０.４０	０.４０
撹拌羽根回転数（rpm）	３０	３０	３０	３０
重液相循環量（ℓ／hr）	２００	２００	２００	２００

表１９　ＰＩＣＷ—１６～１９の運転条件と結果

実験条件と結果 ＼ 実験番号	PICW—16	PICW—17	PICW—18	PICW—19
反応圧力（Kg／cm²・G）	３００	３００	３００	３００
反応温度（℃）	３０	３０	３０	８０
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	０.３９	０.４０	０.３５	０.３４
第３ブタノールモル分率（—）	０.３５	０.３５	０.３６	０.３５
平均滞留時間（hr）	１.０７	０.７２	０.３６	０.３３
撹拌羽根回転数（rpm）	３０	３０	３０	３０
重液相循環量（ℓ／hr）	２００	２００	２００	２００
スラリー中のポリマー濃度（g／ℓ）	２３.２	１２.２	４.７	４.５
空時収率（g／ℓ・hr）	１５.５	１２.１	９.７	９.２
数平均分子量（10^4）	５.３	４.５	３.５	１.３
ポリマー鎖数（10^{-4} mol／ℓ）	３.１３	１.９４	１.００	２.３４

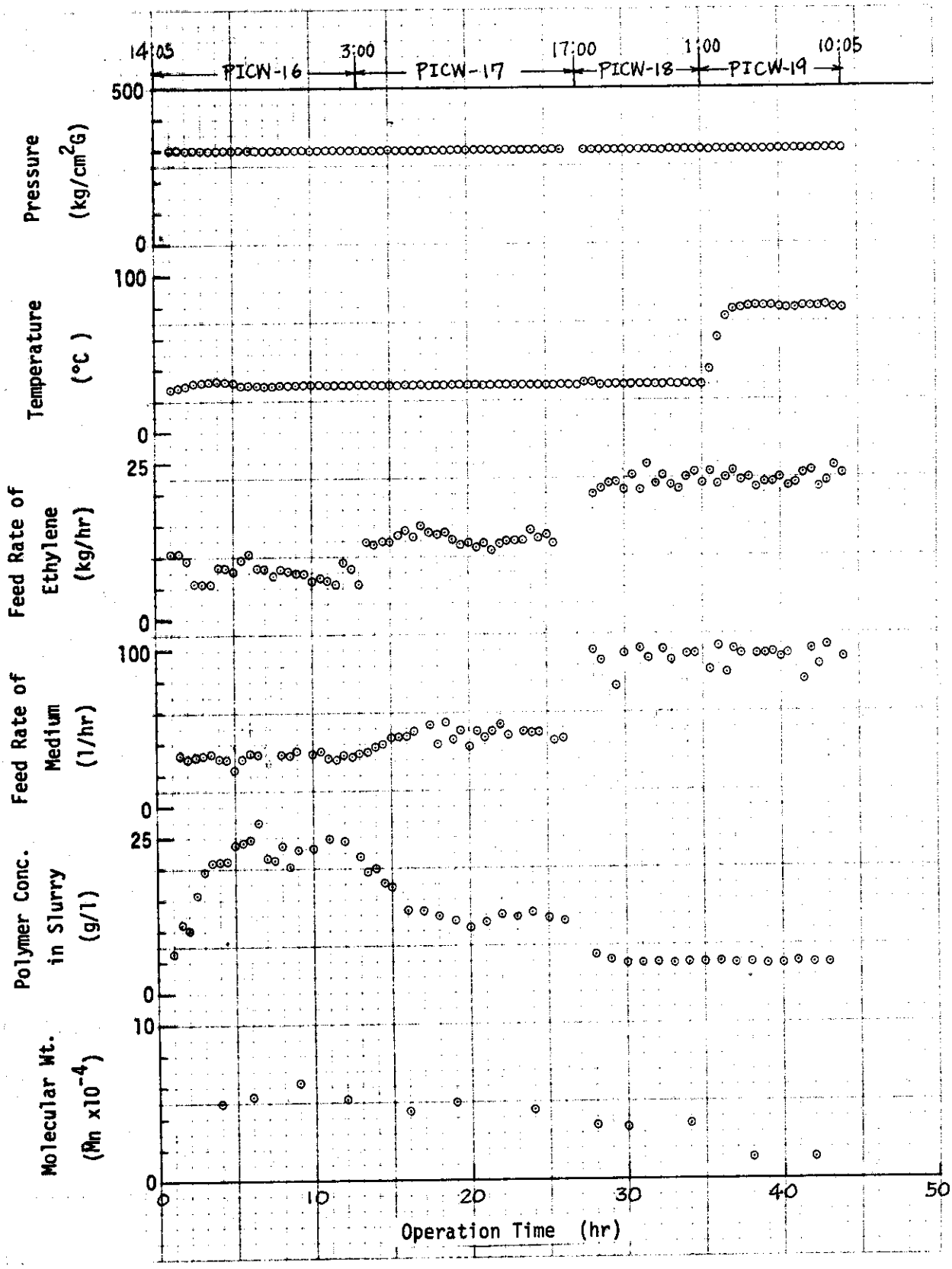


図18　　PICW−16〜19の運転データ

反応器内における付着ポリマーの量は前回より少なく，約1.4 Kgであった。付着状況は，PICW-7～8（図12参照）とあまり変らなかった。なお，掻取羽根およびフローガイド部の付着状況を図19－a～19－bに示した。

(3) 結果と考察

今回は，滞留時間依存性を明らかにすることを目的に運転を行なった。表19で明らかなように，PICW-16，17，18の平均滞留時間はそれぞれ1.07hr，0.72hr，0.36hrであった。30℃重合では平均滞留時間の増加とともに空時収率および分子量は共に増大する傾向を示し，この滞留時間領域ではまだ非定常重合系であることが明らかとなった。

一方，PICW-19の条件は，反応温度80℃，平均滞留時間0.33 hrとしたが，空時収率はPICW-18の30℃重合の場合とほとんど変らなかった。空時収率におよぼす温度の効果は極めて小さいが，分子量に対する効果は大きく，連鎖移動反応の速度が温度増加により増大することを推測させる。また，PICW-12，13の結果とあわせて考えると，80℃重合ではほぼ定常反応系であると言えよう。すなわち高温度における重合ではより短い滞留時間で定常重合系になりうる。

3.13 PICW－20～21の運転

3.13.1 運転計画

(1) 目　的

(i) 反応解析　重液相循環量の効果および掻取羽根回転数の効果

(ii) サンプルの製造

(2) 運転予定日　　昭和45年8月10日～12日（50時間運転）

(3) 運転体制　　2直2交代　1班6名

(4) 運転条件　　表20に示した。

3.13.2 運転準備

(1) 軸封液圧入装置プランジャーポンプの修理

前回の運転で軸封液圧入装置（M303）ポンプのグランドより軸封液の漏洩が激しくなったため，プランジャーおよびパッキングを交換し，吸入および吐出のバルブをすり合せた。フラッシングを兼ねて試運転を約4時間行なった。吐出量は25ℓ/min以上であったが，軸封液は多少減少した。

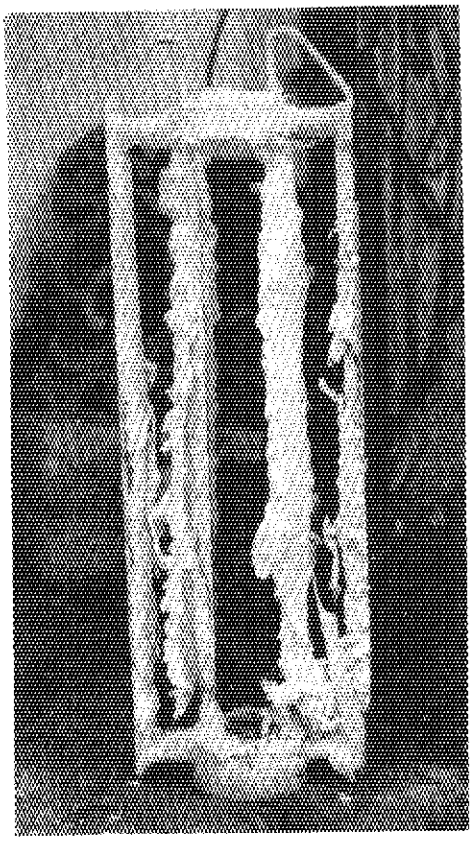
(2) 反応器組立，媒体の調製 － 従来どおり

3.13.3 運転経過

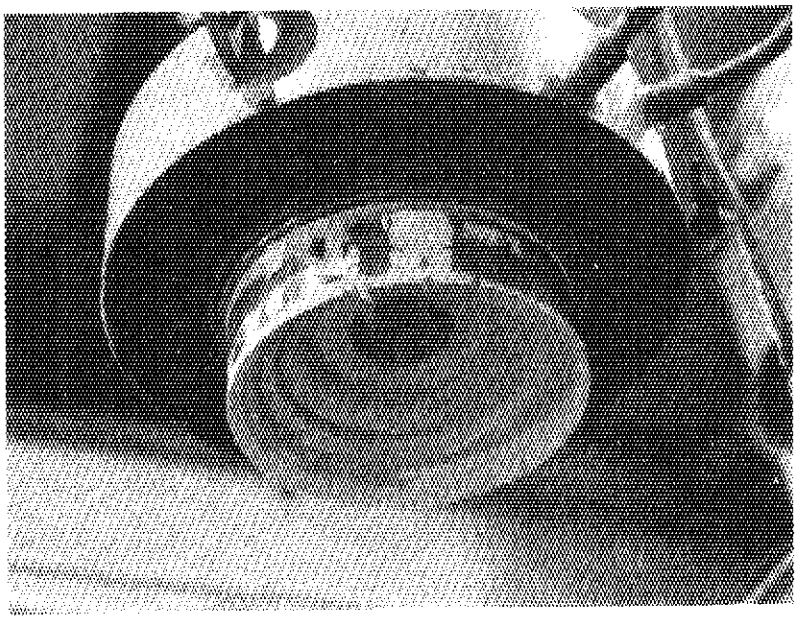
(1) 運転の概要

8月10日予定どおり運転に入ったが，スタートアップ時に重液相循環ポンプ（P301）の逆止弁にポリマーが詰り，作動不良であることが判明した。P301の修理および反応器内部での異音などのトラブルがあったため，反応開始が遅れた。

20時32分に反応を開始し（条件Ⅰ），約11時間後の翌11日7時20分条件を変更し条件Ⅱの運転に移行した。11日3時頃から軸封液圧入装置（M303）ポンプのグランドから軸封液が漏れ始め，水を補充しながらなんとか運転を続行していたが，同日18時頃から漏洩



(a) 掻 取 羽 根



(b) フローガイド部

図19　PICW−16〜19 ポリマーの付着状況

が激しくなったため，条件Ⅲ～Ⅴの運転を残して同日１８時１５分運転を中止した。

(2) 運転データ　図２０に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，温度，流量の制御状況は良好であった。

(ii) スタートアップ時に重液相循環ポンプ（Ｐ３０１）の作動不良が明らかとなり，シリンダーベッドの分解，バルブの掃除（ポリマーのかみ込み）および組立の作業を必要とした。

(iii) 同じく，スタートアップ時に反応器内で異音が発生した。掻取羽根が当っているようであったが，しばらくのち音がしなくなった。反応終了後，反応器の蓋を開け点検したところ，掻取羽根の上部が約３０度曲っていた。

掻取羽根が回転しているうちに羽根の上部がフローディストビューター部に接触し，掻取羽根の回転方向と，フローディストリビューターのねじの緩む方向が同じであったため，ねじがゆるみ，さらに接触が強くなったのが原因である。

(iv) ８月１１日３時頃，軸封液圧入装置（Ｍ３０３）ポンプのグランドから軸封液の漏れが発生した。グランドの増締めを行なったが効果はなかった。同日１８時頃軸封液の漏洩はかなり激しくなった。

3.1 3.4 運転結果および考察

(1) 運転条件と結果 － 表２１に示した。

(2) 付着状況

運転時間が約２２時間と短かかったために付着ポリマー量は極めて少なかった。

(3) 重液相のチェック

重液相循環ポンプ（Ｐ３０１）のエア抜き部より循環している重液相を抜出し，ポリマーの混入状態および組成のチェックを行なった。

１１日２時３０分，７時００分，１６時００分の３回サンプリングを行ないチェックしたところ，どの重液相も透明でポリマーの混入は認められなかった。また，重液相の第３ブタノール濃度は１２～１４ｗｔ％で，平衡組成の測定で得られた値[3]とほぼ一致していた。

(4) 考察

重液循環量が２００ℓ／hr と １００ℓ／hr の場合を比較すると，循環量が少い１００ℓ／hrの場合の方が空時収率，分子量共に増大しているが，運転データのばらつきを考慮すると有意差があるかはっきりしない。また，掻取機回転数の増加による効果も今回の実験からは明らかでない。重液循環量および掻取羽根回転数の効果については，計画して実施できなかった条件Ⅲ～Ⅴの実験を終えた段階で考察したい。

3.1 4 ＰＩＣＷ－２２～２４の運転

3.1 4.1 運転計画

(1) 目　的

(i) 反応解析　重液相循環量の影響および掻取羽根回転数の影響

(ii) サンプルの製造

表２０　運転計画

実験条件＼条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ	条件Ⅴ
反応圧力（Kg/cm²・G）	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad/hr）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg/hr）	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
媒体送入量（ℓ/hr）	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4
媒体中の第3ブタノール濃度（wt %）	75	75	75	75	75
エチレンモル分率（—）	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
第3ブタノールモル分率（—）	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
平均滞留時間（hr）	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	80～100	15～20	0
重液相循環量（ℓ/hr）	100	0	200	200	200

表２１　PICW—２０～２１の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW—20	PICW—21
反応圧力（Kg/cm²・G）	300	300
反応温度（℃）	30	30
平均線量率（10^5 rad/hr）	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	0.40	0.40
第3ブタノールモル分率（—）	0.35	0.35
平均滞留時間（hr）	0.73	0.73
掻取羽根回転数（rpm）	30	80
重液相循環量（ℓ/hr）	100	200
スラリー中のポリマー濃度（g/ℓ）	14.4	12.6
空時収率（g/ℓ・hr）	14.0	12.2
数平均分子量（10^4）	5.3	4.3
ポリマー鎖数（10^{-4} mol/ℓ）	1.93	2.07

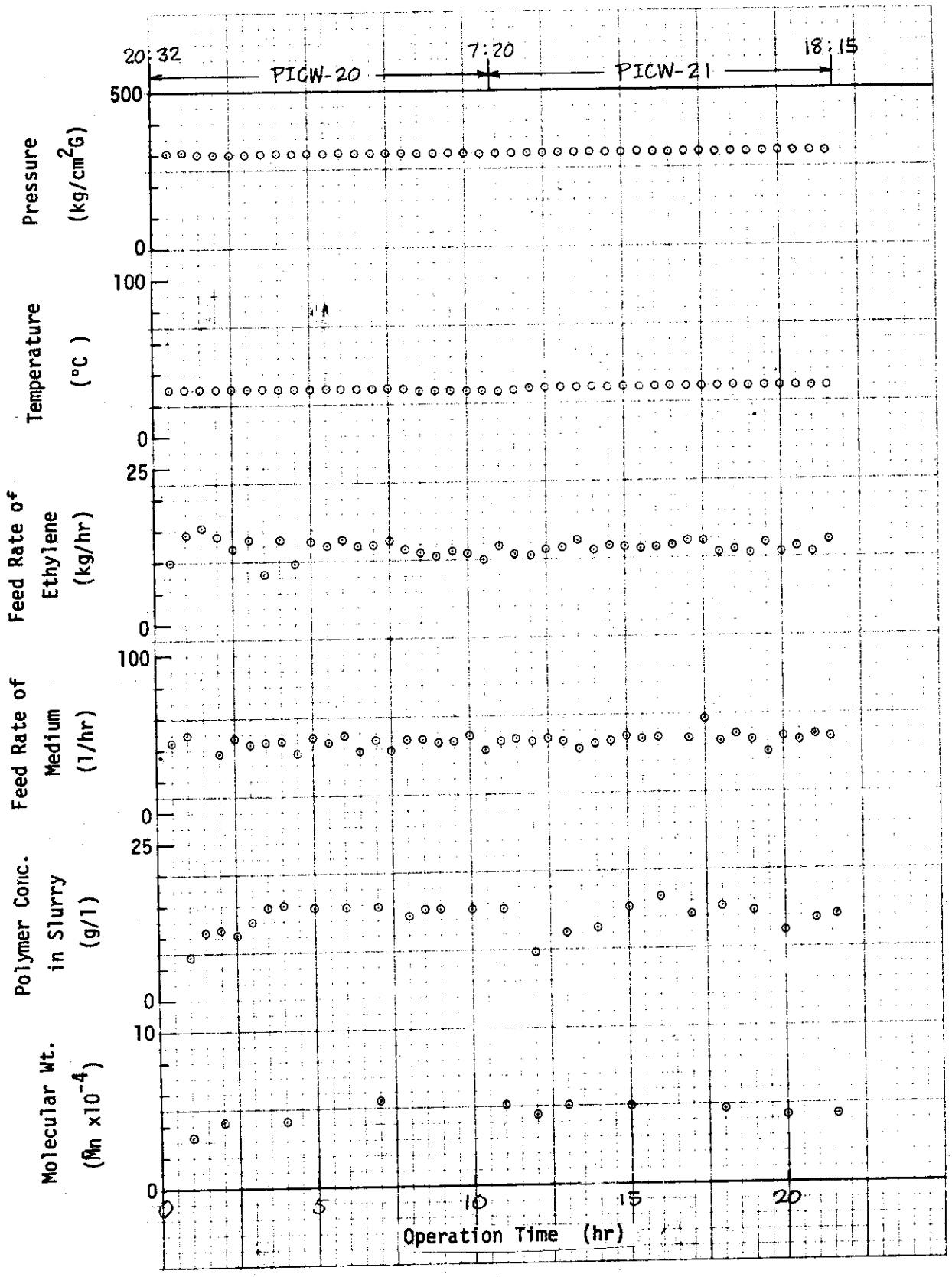


図２０　　ＰＩＣＷ−２０〜２１ の運転データ

(2) 運転予定日　　昭和４５年９月２日～４日（５０時間運転）

(3) 運転体制　　２直２交代　１班６名

(4) 運転条件　　表２２に示した。

3.1 4.2　運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 空気圧縮機の分解修理

(ii) 掻取羽根の修復

(iii) 軸封液圧入ポンプの修理

(iv) ガス圧縮機（#１１２）のダイヤフラム交換

(v) 回転機器のオイル等の点検，補充

(2) 反応器組立，媒体の調製 － 従来どおり，ただし，掻取羽根の回転テストについては今回は念入りに行ない，反応器蓋締め前後において１５～１００rpmで回転させ，異常がないことを確認した。

3.1 4.3　運転経過

(1) 運転の概要

９月２日予定どおり運転に入ったが，スタートアップ時にトラブルがあったため，照射開始が遅れた。また，スタートアップ時に反応器周辺の配管部で異音が発生（後述）したため，掻取羽根回転数１００rpmの実験（条件Ⅰ）を見送り掻取羽根回転数１５ rpmの実験（条件Ⅱ）から開始した（１５時２２分）。約１０時間を経て，翌９月３日１時３０分，重液相循環量０ℓ/hrの条件（条件Ⅲ）に移行したが，運転データ（図２１）に示したように，スラリー中のポリマー濃度が低下しつづけ，定常濃度に達しなかった。このポリマー濃度の低下が重液相循環量を０ℓ/hrにしたため重合速度が低下したことを意味するのか，反応器内でのポリマーの付着によるものかを明らかにするため，３日１１時４５分，運転予定外の標準条件で運転を行ってみたが，ポリマー濃度は増加しなかった。このため，ポリマー濃度の低下は反応器内のポリマー付着によるものと判断し掻取羽根回転数０ rpmの条件（条件Ⅳ）の運転をとりやめ，９月３日１９時００分に運転を中止した。

(2) 運転データ － 図２１に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，温度および流量の制御はほぼ良好であった。

(ii) スタートアップ作業がほぼ終了したとき，誤操作により反応器安全弁（ＳＶ－３４）作動用エアコックが開き，安全弁が作動してしまったため瞬時にして反応器内圧力が３００Kg/cm²・Gから５０Kg/cm²・Gまで低下した。

(iii) スタートアップ時に掻取羽根を回転させたところ，反応器付近で異音が発生した。点検の結果，掻取羽根が当っている様子はなく，掻取機駆動部で発生している振動による反応器周辺の配管の共振が原因であることが判明した。

(iv) コントロールバルブ（PCV－３０２）が作動不良のためエチレン送入量はPCV－３０２バイパスバルブの手動操作でコントロールした。

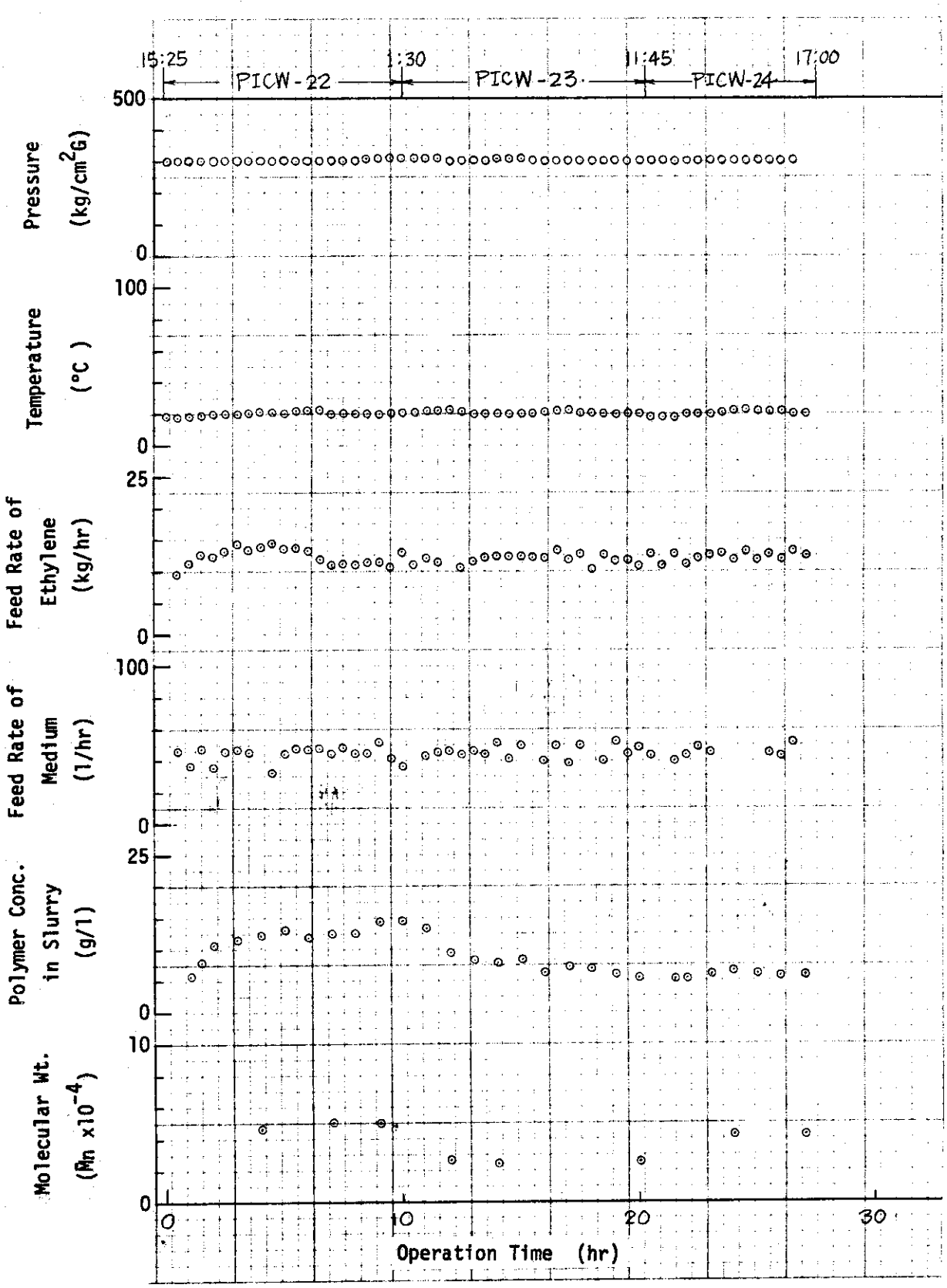


図２１　　ＰＩＣＷ−２２〜２４ の運転データ

3.1 4.4　運転結果および考察

(1)　実験条件と結果 － 表２３に示した。

(2)　付着状況

予想されたとおり，反応器内のポリマーの付着量は極めて多く，乾燥後秤量した結果約１８Kgであった。付着ポリマーは主として掻取羽根の中心部にかたまって付着しており，反応器壁，内筒および掻取羽根の反応器壁側の付着量は少なかった。掻取羽根，反応器内付着状況の写真を図２２－ａ～２２－ｂに示した。

(3)　重液相のチェック

前回と同様の方法で重液相のチェックを行なった。サンプリングは９月２日～３日にかけ７回行なったが，いずれの重液相も透明でポリマーの混入はなかった。また，重液相の第３ブタノール濃度は，スタートアップ直後のサンプルを除きいずれも１１～１２wt%であった。

(4)　考察

掻取羽根回転数を３０rpmから１５rpmに低下することにより，空時収率および分子量はやや増大する傾向を示した。重液相の循環量０ℓ／hrの実験では，ポリマーの付着量が多かったため，その効果については明らかにならなかった。しかし，この実験は，重液相の循環が反応器内のポリマー付着防止に非常に有効であることを立証したことで大きな意義があった。

3.1 5　ＰＩＣＷ－２５～２７の運転

3.1 5.1　運転計画

(1)　目　的

(i)　反応解析－前回の運転で行なえなかった重液相循環量の効果ならびに掻取羽根回転数の効果についても調べる。

(ii)　サンプル製造

(2)　運転予定日　　昭和４５年９月１６日～１８日（５０時間運転）

(3)　運転体制　　２直２交代　１班６名

(4)　運転条件

計画した運転条件を表２４に示した。条件Ⅲでは掻取羽根回転数は０rpmであるが，付着防止のため３０分毎に約３０秒掻取羽根を回転させるものとする。

3.1 5.2　運転準備

(1)　点検，修理，改造

(i)　機器のオイルレベルの点検および補充

(ii)　圧力コントロールバルブ（ＰＣＶ－３０２）の分解修理

(iii)　掻取羽根駆動用トルクモーターの油圧ラインのリリーフバルブの設定圧力を１５０Kg／cm^2・Gから７０Kg／cm^2・Gに変更

(iv)　中圧分離器液面コントロールバルブ（ＬＣＶ－３０１）の分解修理

(v)　高圧分離器（＃１２０Ｂ）中圧分離器（＃１２０Ａ）内部の洗浄および掃除

(vi)　軽液相および重液相の平衡組成測定用のサンプリングラインの新設

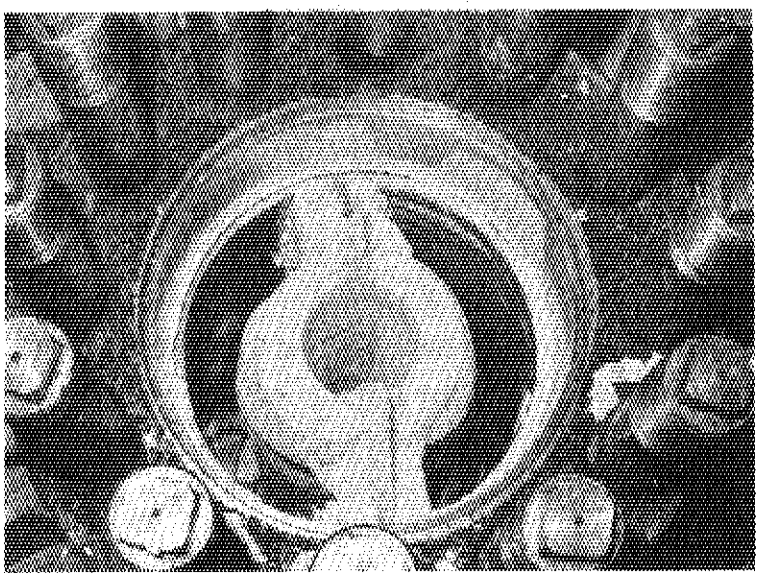
(2)　反応器の組立 － 前回と同様

表２２　運　転　計　画

実験条件 ＼ 条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ
反応圧力（Kg/cm²•G）	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30
平均線量率（10^5rad/hr）	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg/hr）	11.7	11.7	11.7	11.7
媒体送入量（ℓ/hr）	45.4	45.4	45.4	45.4
媒体中の第3ブタノール濃度（wt%）	75	75	75	75
エチレンモル分率（—）	0.35	0.35	0.35	0.35
第3ブタノールモル分率（—）	0.31	0.31	0.31	0.31
平均滞留時間（hr）	0.80	0.80	0.80	0.80
掻取羽根回転数（rpm）	100	15	30	0
重液相循環量（ℓ/hr）	200	200	0	200

表２３　ＰＩＣＷ—２２～２４の運転条件と結果

実験条件と結果 ＼ 実験番号	PICW—22	PICW—23	PICW—24
反応圧力（Kg/cm²•G）	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30
平均線量率（10^5rad/hr）	1.7	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	0.41	0.41	0.41
第3ブタノールモル分率（—）	0.35	0.35	0.35
平均滞留時間（hr）	0.73	0.73	0.73
掻取羽根回転数（rpm）	15	30	30
重液相循環量（ℓ/hr）	200	0	200
スラリー中のポリマー濃度（g/ℓ）	14.0	7.0	6.2
空時収率（g/ℓ•hr）	13.6	6.8	6.0
数平均分子量（10^4）	5.0	2.5	4.2
ポリマー鎖数（10^{-4}mol/ℓ）	1.99	1.99	1.04



(a) 反応器内部

(b) 掻取羽根

図22　PICW—22～24 ポリマーの付着状況

(3) 反応媒体等の調製

(i) 初期仕込液（56wt% t-Bu OH aq）-130ℓ

(ii) 反応媒体（75wt% t-Bu OH aq）-約2 m^3

(iii) 反応媒体（41wt% t-Bu OH aq）-約0.6 m^3

3.15.3 運転経過

(1) 運転の概要

予定どおり9月16日運転に入った。スタートアップ作業中にトラブルがあったが，同日13時20分反応を開始（条件Ⅰ）した。翌17日4時00分に条件Ⅱに移行したが，まもなく掻取機駆動部にトラブルが発生，掻取羽根を回転させることが困難になったので同日7時45分，掻取羽根回転数0 rpmの条件Ⅲに条件を変更した。運転計画では30分毎に掻取羽根を約30秒回転させる予定であったが，故障のため行なわなかった。掻取機故障のため，条件Ⅳ，Ⅴの運転は行なえないので条件Ⅲの運転でスラリー中のポリマー濃度がほぼ一定になった14時00分に運転を終了した。

(2) 運転データー 図23に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，温度は従来どおりの方法で制御し良好であった。

(ii) エチレン送入量，媒体送入量もほぼ良好に制御された。エチレン送入量は従来どおりPCV-302によるバイパスコントロールにより流量制御を行なったが，16日19時頃PCV-302が不調になったのでPCV-302のバイパスバルブの手動操作によりコントロールした。

(iii) スタートアップ時に軸封液圧入装置（M303）高圧側戻り1次圧調整弁が故障し，1次圧が100kg/cm^2・G以上に上らなくなった。調整弁を分解し，弁と弁座のすり合せをおこない，修理した。

(iv) 17日4時25分頃軸封液圧入ポンプのグランドから軸封液が漏れ始めたが，漏洩量はそれほど多くなかったので水を補充しながら運転を続行した。しかし，同日14時頃他のグランドからも漏洩が発生した。

(v) 17日4時の点検で，掻取羽根の回転数が20 rpmに低下しているのを発見したので斜盤角を調製して30 rpmまで回転数を戻した。

(vi) 17日6時30分頃，掻取羽根駆動用油タンクの液面が低下しているのを発見し，オイルを補充しようと準備していたところ，ジャネーポンプが空回りし，掻取羽根駆動用トルクモーターが停止した。（トルクモーターからの戻り配管継手がゆるみ，油が流失したことが後の調査で判明した。）

3.15.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 - 表25に示した。

(2) 付着状況

図24-a～24-cに示したように，掻取羽根を停止していたわりには付着量は少なかった。これは運転時間が短かかったためと思われる。

(3) 気液平衡組成の測定

表２４　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ	条件Ⅴ
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg／hr）	11.7	11.7	11.7	12.6	12.6
媒体送入量（ℓ／hr）	45.4	45.4	45.4	94.7	94.7
媒体中の第3ブタノール濃度（wt％）	75	75	75	41	41
エチレンモル分率（—）	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
第3ブタノールモル分率（—）	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
平均滞留時間（hr）	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	0*	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	300	50	200	200	0

＊ ３０分毎に約３０秒掻取羽根を回転する

表２５　ＰＩＣＷ—２５～２７の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW—25	PICW—26	PICW—27
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	0.39	0.39	0.39
第3ブタノールモル分率（—）	0.35	0.35	0.35
平均滞留時間（hr）	0.71	0.71	0.71
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	0
重液相循環量（ℓ／hr）	300	50	200
スラリー中のポリマー濃度（g／ℓ）	12.6	13.5	13.6
空時収率（g／ℓ・hr）	12.6	13.6	13.8
数平均分子量（10^4）	5.3	5.0	5.3
ポリマー鎖数（10^{-4} mol／ℓ）	1.69	1.92	1.85

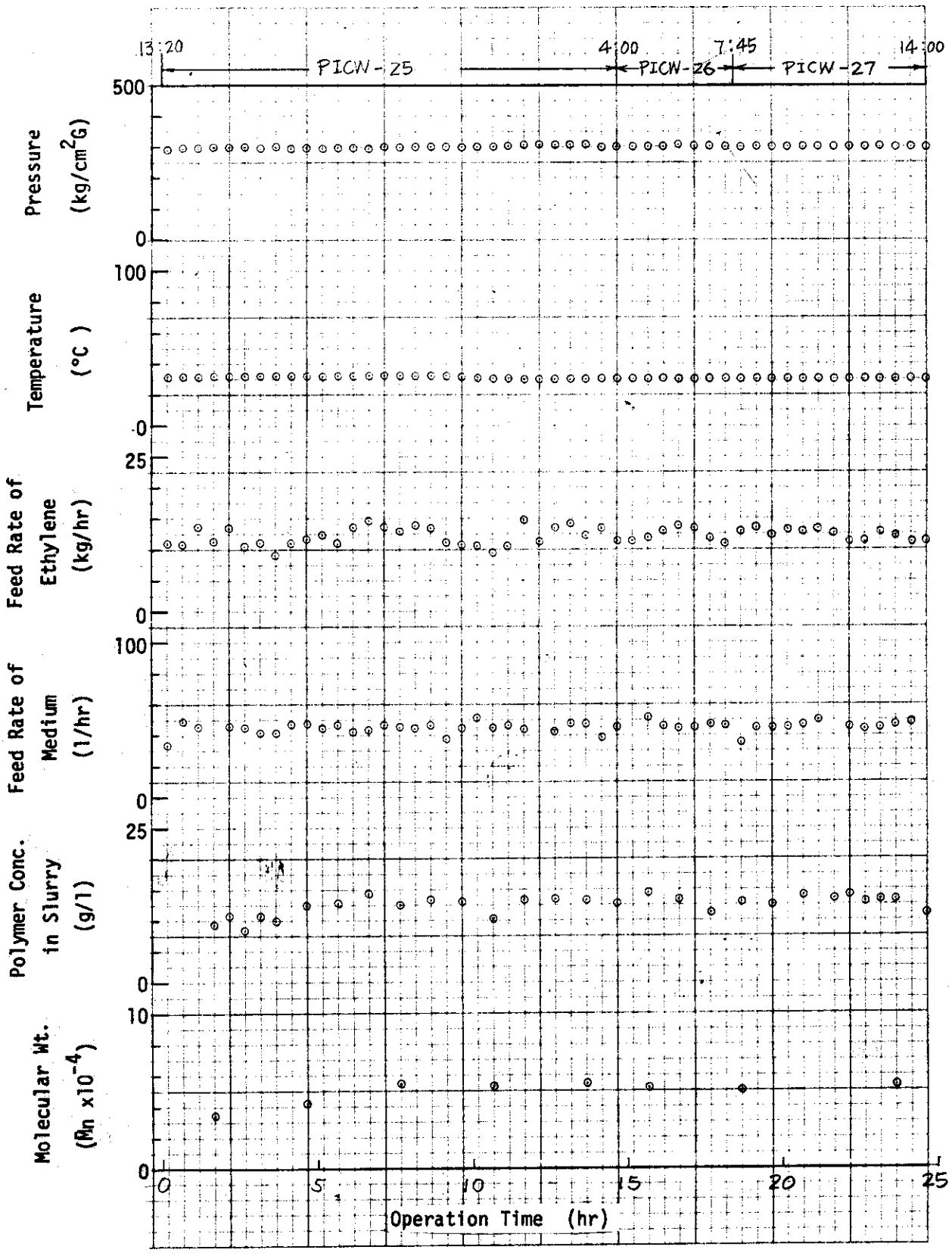
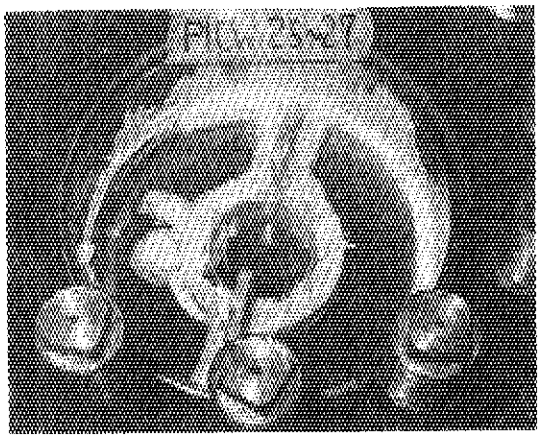
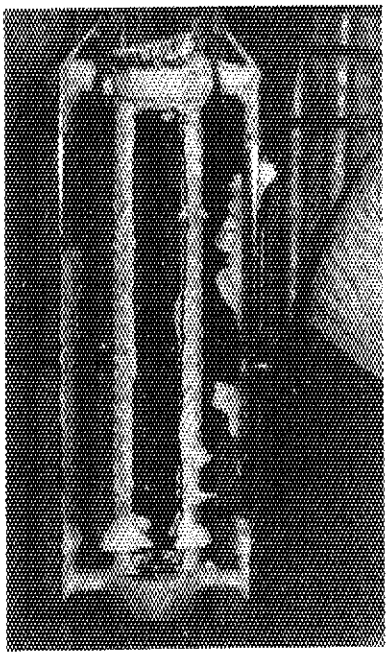


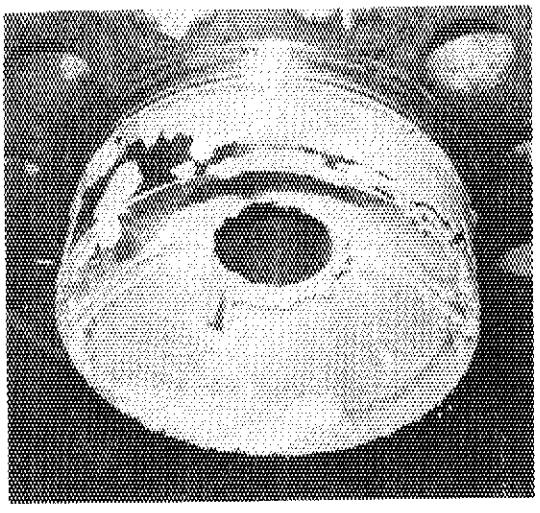
図２３　　ＰＩＣＷ−２５〜２７の運転データ



(a) 反応器内部



(b) 掻取羽根



(c) フローガイド部

図24 PICW−25〜27 ポリマーの付着状況

運転中，6回にわたって気液平衡組成の測定を行なった。気相は高圧分離器（#120B）上部サンプリングラインより，液相は重液相循環ポンプ（P-301）エア抜き部よりサンプリングした。測定結果を表26に示したが，この測定結果は，気液平衡測定装置で得られた実験結果[3]と比較的良く一致していた。

(4) 考察

重液相循環量50ℓ/hr，300ℓ/hrについて，重液相循環量の効果を調べたが，50ℓ/hrの条件（PICW-26）では運転時間が短く信頼できるデータは得られなかった。また，300ℓ/hrの条件（PICW-25）では，200ℓ/hrの場合に比べ空時収率はほぼ同じであるが，分子量はやや高めであった。

表26 PICW-25～27における平衡組成の測定結果

測定時刻 月/日 時:分	軽液相の組成（wt%）			重液相の組成（wt%）		
	C_2H_4	t-Bu OH	H_2O	C_2H_4	t-Bu OH	H_2O
9/16 12:15	22.5	69.3	8.2	0.6	21.1	78.3
9/16 20:00	33.6	57.6	8.8	0.7	12.9	86.4
9/16 23:00	25.6	63.9	10.5	0.7	12.4	86.8
9/17 1:00	29.3	61.4	9.3	0.7	12.0	87.2
9/17 8:00	28.8	62.0	9.2	0.8	12.4	86.8
9/17 14:00	30.7	59.2	10.1	0.7	12.1	87.1

3.16 PICW-28～32の運転

3.16.1 運転計画

(1) 目的 - 反応解析

(i) 媒体の送入方法による効果

(ii) 重液相循環量の効果

(iii) 反応媒体濃度の効果

(2) 運転予定日　昭和45年10月13日～15日（50時間運転）

(3) 運転体制　2直2交代　1班6名

(4) 運転条件

運転条件を表27に示した。表27における※印は媒体送入方法の変更（エチレンガスラインから媒体を送入）を示す。

条件Ⅰは，媒体の送入をエチレンラインから行ない，相平衡の達成を早め，その効果を標準条件の場合と比較してみる。

条件Ⅱは，重液相循環量の効果を調べるとともに，条件Ⅴの重液相が50ℓ/hrの速さで生成する条件の場合と比較する。

条件Ⅲは，反応媒体濃度の効果を標準条件と比較するとともに，条件Ⅳの媒体送入方法の変

更による効果も比較する。

3.1 6.2 運転準備

(1) 点検，修理，改造

(i) 軸封液圧入ポンプの修理－9月27日および10月6日の2日間にわたり，グランドパッキング，バルブシート，バルブ等の交換および運転テストを行なった。

(ii) 油圧トルクモーターの分解修理－前回の運転で故障した油圧トルクモーターを分解修理した。5個のピストンのうち1個の当り面が損傷していた。トルクモーター戻り配管の修理およびトルクモーターの駆動テストを行なった。

(iii) 蒸留器の内部掃除および洗浄

(iv) 媒体送入ラインの変更－図25に示すように，エチレンガスラインから媒体が送入できるように一部配管の変更を行なった。

(2) 反応器の組立－従来どおり

(3) 媒体の調製

(i) 初期仕込液（43.6wt% t－BuOH aq）－150ℓ

(ii) 条件Ⅰ，Ⅱ用反応媒体（75wt% t－BuOH aq）－1.5 m^3

(iii) 条件Ⅲ～Ⅴ用反応媒体（41wt% t－Bu OH aq）－3 m^3

3.1 6.3 運転経過

(1) 運転の概要

スタートアップ作業を順調に終え10月13日13時20分反応を開始した（条件Ⅰ）。同日23時には条件Ⅱに，翌14日10時には条件Ⅲに，同日18時には条件Ⅳに，翌15日0時には条件Ⅴに移行した。大きなトラブルもなく運転は順調に進み，計画どおりのデータを取得し，15日9時無事運転を終えた。

(2) 運転データ － 図26に示した。

(3) 運転状況

(i) 圧力制御－条件Ⅲ～Ⅴではスラリーの吐出量が多く，PCV－1Cだけではコントロールが不可能あったのでPCV－1Cのバイパスバルブを少し開いた。圧力はハンチングしながらであったが，ほぼ良好に作動した。

(ii) 温度制御－従来どおりの方法で行ない良好であった。

(iii) 流量制御－エチレン送入量の制御は，PCV－302が作動不良であったので，PCV－302バイパスのマニュアルコントロールで行ない良好であった。媒体の送入量の変更は，媒体供給ポンプ（#205）のバイエル操作で行なった。

(iv) 軸封液圧入ポンプからの軸封液の漏洩がかなり激しかった他は，特にトラブルはなかった。

3.1 6.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果－表28に示した。

(2) 付着状況

付着状況を図27－a～27－dに示した。撹取羽根には従来よりやや多めに付着していたが（図27－c），反応器壁（図27－b）および内筒（図27－d）へのポリマーの付着は

表２７　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ	条件Ⅴ
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレン送入量（Kg／hr）	11.7	11.7	12.6	12.6	12.6
媒体送入量（ℓ／hr）	45.4*	45.4	94.8	94.8*	94.8*
媒体中の第３ブタノール濃度（wt％）	75	75	41	41	41
エチレンモル分率（—）	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
第３ブタノールモル分率（—）	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
平均滞留時間（hr）	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	50	200	200	0

＊ エチレンラインから媒体を送入する

表２８　ＰＩＣＷ－２８～３２の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	PICW—28	PICW—29	PICW—30	PICW—31	PICW—32
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
エチレンモル分率（—）	0.36	0.36	0.40	0.40	0.40
第３ブタノールモル分率（—）	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
平均滞留時間（hr）	0.72	0.72	0.69	0.69	0.69
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	50	200	200	0
スラリー中のポリマー濃度（g／ℓ）	13.0	12.0	5.2	5.2	5.2
空時収率（g／ℓ・hr）	13.4	12.4	11.4	11.4	11.4
数平均分子量（10^4）	5.5	4.9	4.9	5.7	4.7
ポリマー鎖数（10^{-4} mol／ℓ）	1.75	1.82	1.61	1.38	1.67

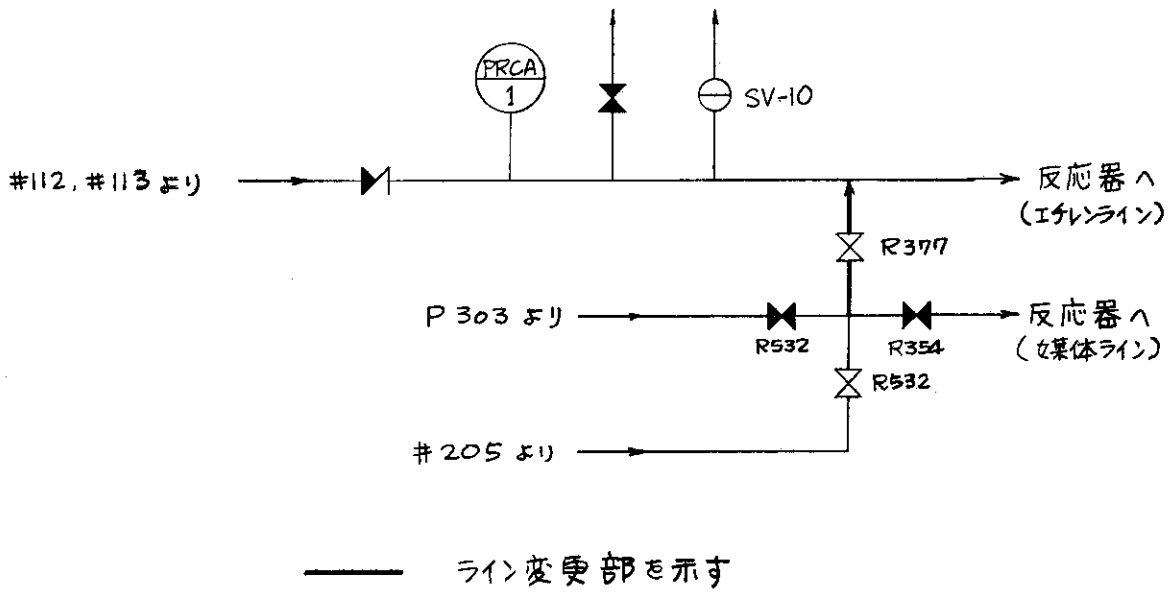


図２５　媒体送入ライン変更図

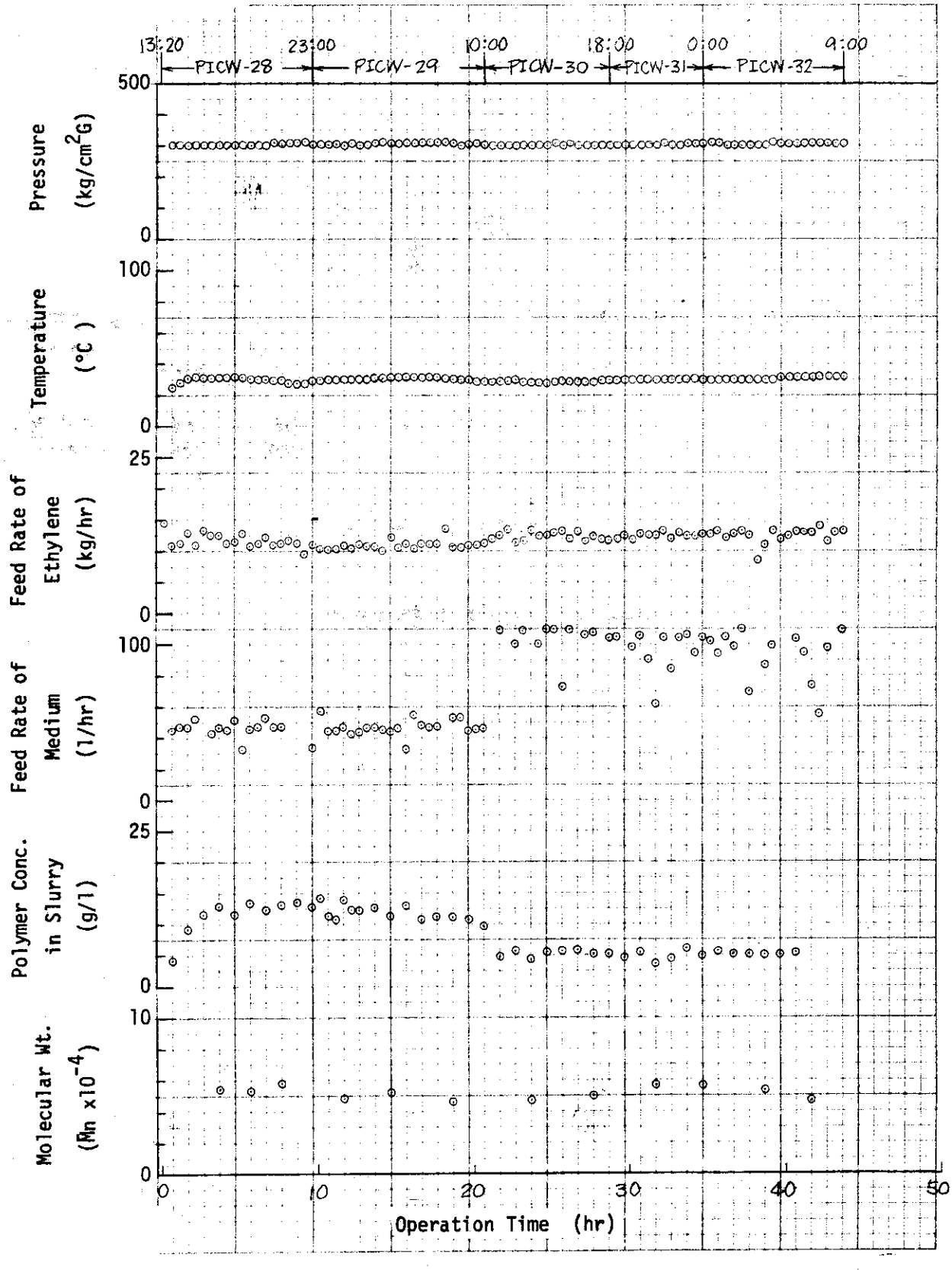
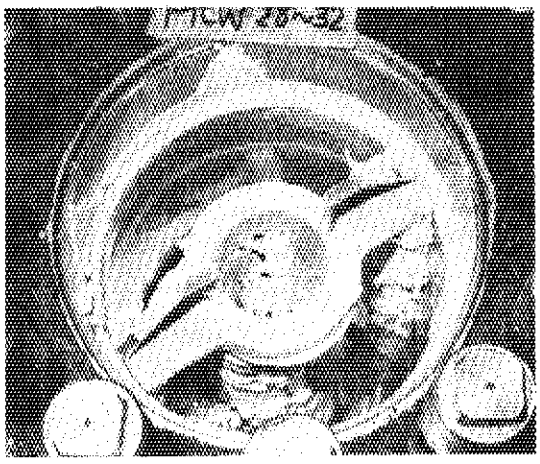
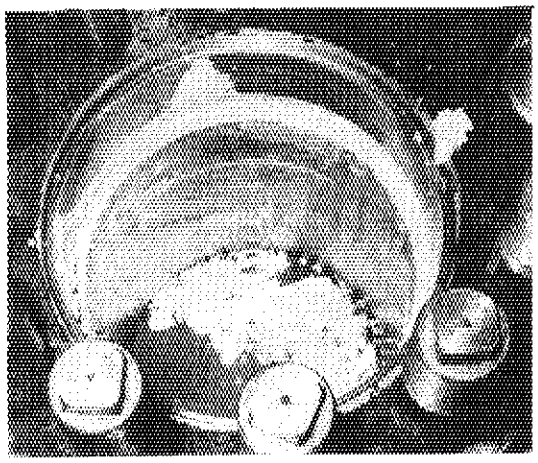


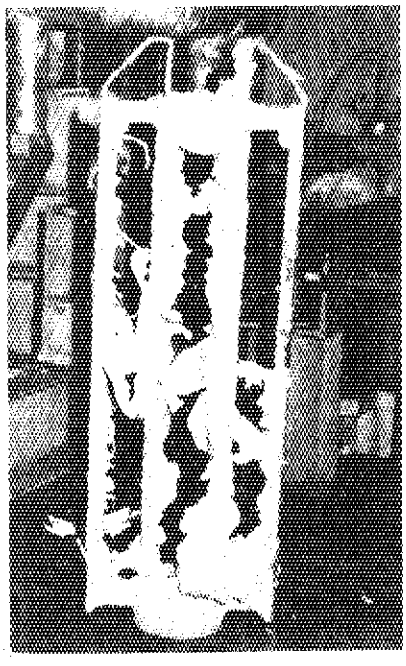
図２６　ＰＩＣＷ−２８～３２ の運転データ



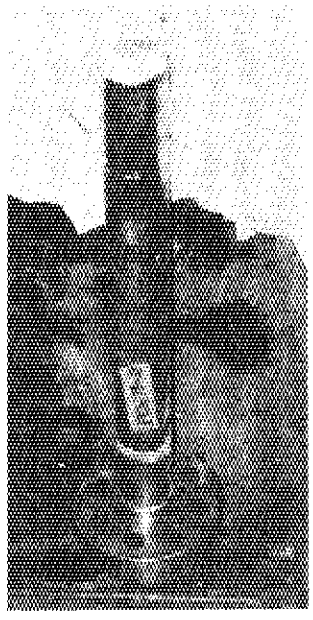
(a) 反応器内部



(d) 内　筒



(c) 掻取羽根



(b) 反応器内部
（掻取羽根を除いたとき

図27　PICW−28〜32 ポリマーの付着状況

ほとんど無かった。

(3) 気液平衡組成の測定

前回と同様の方法で，気液平衡組成の測定を行ない，測定結果を表２９に示した。予定した軽液相中のエチレン濃度が約２５ｗｔ％であったのに対し，測定結果では１９～３５ｗｔ％とかなりのばらつきをみせた。

エチレンおよび媒体の送入量が必ずしも一定してなく，また，測定方法も厳格なものでないことから，測定結果のばらつきが組成の実際の変化を示しているのか，測定誤差によるものかは明らかではない。

(4) 結果と考察

ＰＩＣＷ－２０～３２の運転では，掻取羽根回転数，重液相循環量および媒体送入方法の変更による効果について調べた。

掻取羽根回転数の増加に伴いポリマーの空時収率および分子量は低下する傾向を示したが，それほど顕著ではなかった。この結果は，基礎実験によるかきまぜ効果と大きく異なっており，この違いが掻取羽根の回転が反応系の混合に十分な効果がないことによるものか，重液相循環による反応系の乱れの方が効いていることに起因しているのかは明らかではない。

重液相循環量を０～３００ℓ／ｈｒの範囲で変化させた結果，この範囲内においてはポリマーの空時収率および分子量の変化はほとんど無かった。また，媒体送入方法の変更による影響については明らかにすることができなかった。

表２９　ＰＩＣＷ－２８～３１における平衡組成の測定結果

測定時刻 月／日	時：分	軽液相の組成（ｗｔ％）			重液相の組成（ｗｔ％）		
		C_2H_4	t－Bu OH	H_2O	C_2H_4	t－Bu OH	H_2O
10／13	19：00	26.8	63.0	10.2	0.7	10.9	88.3
10／13	22：15	34.9	55.6	8.4	0.6	11.9	87.5
10／14	6：15	20.6	66.3	13.1	0.6	11.9	87.5
10／14	9：30	22.4	66.8	10.8	0.7	10.3	89.0
10／14	16：00	19.1	69.6	11.3	0.7	11.9	87.4
10／14	23：50	29.5	61.1	9.4	0.8	13.4	85.8
10／15	7：15	19.2	69.3	11.5	0.8	13.4	85.8

3.17　ＰＩＣＷ－３３の運転

3.17.1　運転計画

(1) 目　的

(i) ＩＡＥＡトレーニングコースのデモンストレーション

(ii) 反応解析　圧力の影響

(2) 運転予定日　　昭和４５年１１月９日

(3) 運転体制　　IAEA講師を除く全員（１０名）

(4) 運転条件　　圧力は１００Kg/cm²・Gとし，他は標準条件とする。

3.1 7.2 運転準備

(1) 反応器組立，媒体の調製－従来どおり

3.1 7.3 運転経過

(1) 運転の概要

１１月９日，１３時４５分反応を開始し，２０時に運転を終了した。

(2) 運転データ　－　図２８に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，流量は従来どおりの方法で制御し良好であった。

(ii) 温度は特にコントロールしなかった。

(iii) トラブルは特に発生しなかった。

3.1 7.4 運転結果

(1) 実験条件と結果－表３０に示した。

(2) 付着状況－反応圧力が低く，また運転時間が短かかったためか，付着ポリマー量は極めて少なかった。

(3) 気液平衡組成のチェック

前回と同様の方法で気液平衡組成のチェックを行なった。その結果，軽液相の組成比は，エチレン－３０.７wt%，第三ブタノール－６０.４wt%，水－８.９wt%であり，また，重液相の組成比はそれぞれ０.６wt%，１１.４wt%，８８.０wt%であった。

表３０　PICW-33の運転条件と結果

実験番号 / 実験条件と結果	PICW-33	
反応圧力	105	Kg/cm²・G
反応温度	30	℃
平均線量率	1.7×10^{5}	rad/hr
エチレンモル分率	0.37	
第３ブタノールモル分率	0.35	
平均滞留時間	0.63	hr
掻取羽根回転数	30	rpm
重液相循環量	200	ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	5.7	g/ℓ
空時収率	6.1	g/ℓ・hr
数平均分子量	2.2×10^{4}	
ポリマー鎖数	1.75×10^{-4}	mol/ℓ

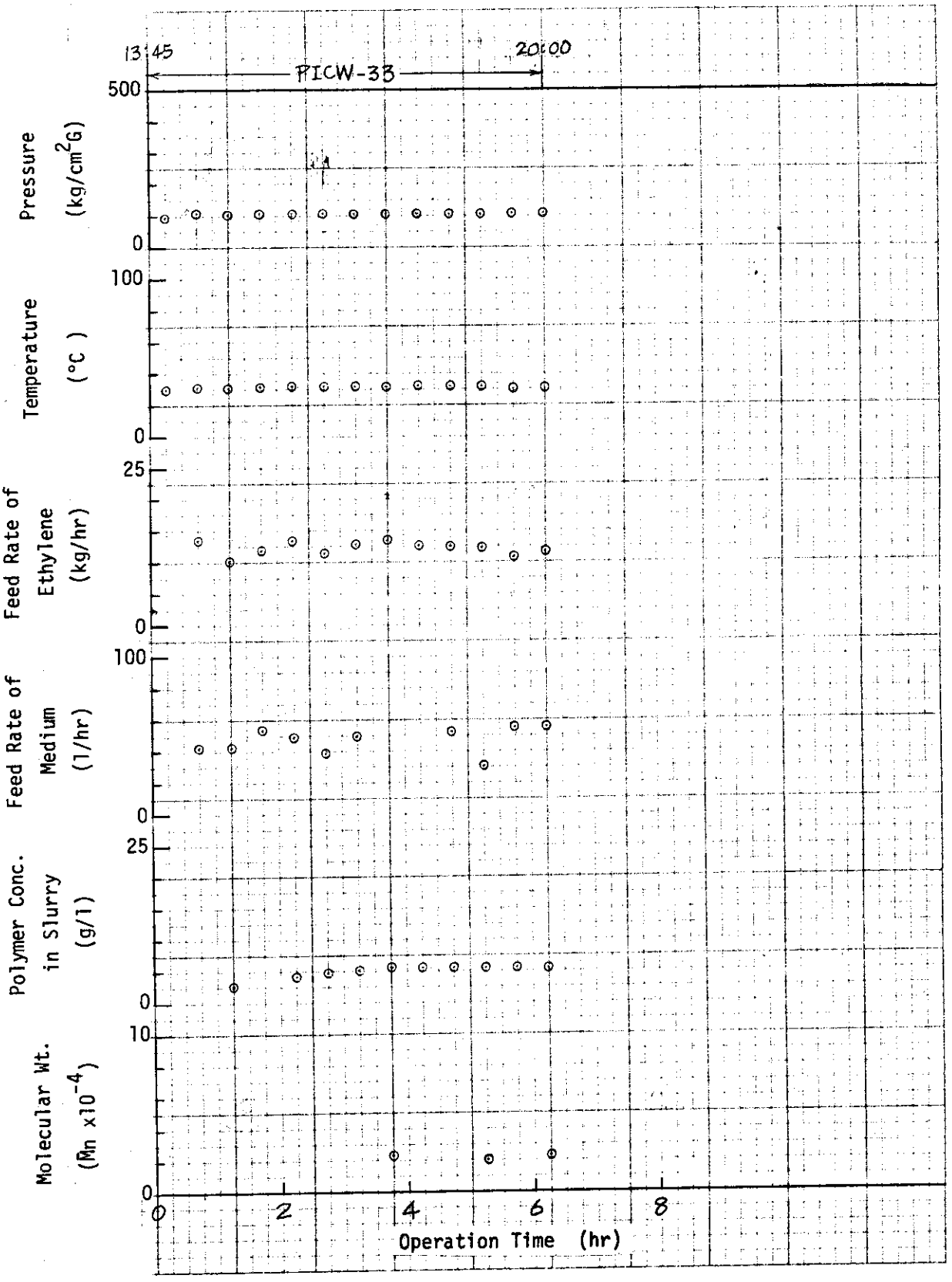


図２８　　ＰＩＣＷ−３３ の運転データ

3.18 PICW−34～40の運転

3.18.1 運転計画

(1) 目 的

(i) 反応解析－線量率および滞留時間の影響

(ii) サンプルの製造

(2) 運転予定日 昭和45年11月25日～27日（50時間運転）

(3) 運転体制 2直2交代 1班6名（5名）

(4) 運転条件 表31に示した。

(i) 条件Ⅰ～Ⅲでは，ペンシル状線源上4本下4本計8本からなる線源を用いて照射する。

(ii) 条件Ⅳ～Ⅵでは，ペンシル状線源上2本下2本計4本から成る線源を用いて照射する。

3.18.2 運転準備

(1) 反応器組立，媒体の調製－従来どおり

(2) 機器の点検

(3) 軸封液圧入ポンプのグランドパッキンの交換

3.18.3 運転経過

(1) 運転の概要

11月25日，予定どおり運転に入った。スタートアップ作業を終え14時40分反応を開始した。エチレン流量を条件Ⅰに合せたつもりであったが，流量積算計（FRS−4）のバイパスバルブが開いていたため，条件Ⅰとは異なった条件で運転をしてしまった。同日21時30分初めて条件Ⅱの運転に入り，翌26日3時30分には条件Ⅲへ，同日10時30分には条件Ⅰへ，同日17時には条件Ⅴへ，翌27日1時には条件Ⅳへ，そして同日8時30分には条件Ⅵへそれぞれ移行し，初期の計画どおりのデータを得て27日12時に運転を終了した。

(2) 運転データ － 図29に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) スラリーの吐出量の多い時の圧力制御は，PCV−1Cのバイパスバルブを少し開けてコントロールした。

(ii) 温度，流量の制御は，従来の方法と同様に行ないほぼ良好であった。

(iii) 反応開始後の数時間，点検ミスにより，エチレンガス流量積算計（FRS−4）のバイパスバルブが開いていたため，流量の設定が適当でなかったが，この他には特にトラブルの発生はなく順調であった。

3.18.4 運転結果および考察

(1) 実験条件と結果 － 表32に示した。

なお，分子量に関しては，低圧分離器から出た定常ポリマーを測定し，その結果を記した。

(2) 付着状況

反応器壁および内筒にはほとんどポリマーの付着はなかった。掻取羽根には，いつもより多少多めにポリマーが付着していた。

(3) 考察

今回の運転は特にトラブルもなく，順調に進み，ほぼ運転計画通りの条件下でのデータを得

表３１　運　転　計　画

実験条件＼条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ	条件Ⅳ	条件Ⅴ	条件Ⅵ
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.0	1.0	1.0	0.45	0.45	0.45
エチレン送入量（Kg／hr）	7.9	23.8	11.7	11.7	7.9	23.8
媒体送入量（ℓ／hr）	31.0	93.0	45.4	45.4	31.0	93.0
媒体中の第３ブタノール濃度（wt％）	75	75	75	75	75	75
エチレンモル分率（－）	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
第３ブタノールモル分率（－）	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
平均滞留時間（hr）	1.2	0.40	0.80	0.80	1.2	0.40
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	200	200	200	200	200

表３２　ＰＩＣＷ－３４～４０の運転条件と結果

実験条件と結果＼実験番号	ＰＩＣＷ－３４	ＰＩＣＷ－３５	ＰＩＣＷ－３６	ＰＩＣＷ－３７	ＰＩＣＷ－３８	ＰＩＣＷ－３９	ＰＩＣＷ－４０
反応圧力（Kg／cm²・G）	300	300	300	300	300	300	300
反応温度（℃）	30	30	30	30	30	30	30
平均線量率（10^5 rad／hr）	1.0	1.0	1.0	1.0	0.45	0.45	0.45
エチレンモル分率（－）	0.51	0.39	0.41	0.37	0.37	0.41	0.37
第３ブタノールモル分率（－）	0.31	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
平均滞留時間（hr）	0.46	0.36	0.74	1.09	1.05	0.76	0.36
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30	30	30	30	30
重液相循環量（ℓ／hr）	200	200	200	200	200	200	200
スラリー中のポリマー濃度（g／ℓ）	5.6	4.0	10.5	16.6	11.1	6.0	2.3
空時収率（g／ℓ・hr）	7.5	7.9	10.0	11.1	7.6	5.6	4.7
数平均分子量（10^4）	5.7	5.0	6.5	7.3	8.9	7.0	5.5
ポリマー鎖数（10^{-4} mol／ℓ）	0.61	0.57	1.14	1.66	0.90	0.61	0.31

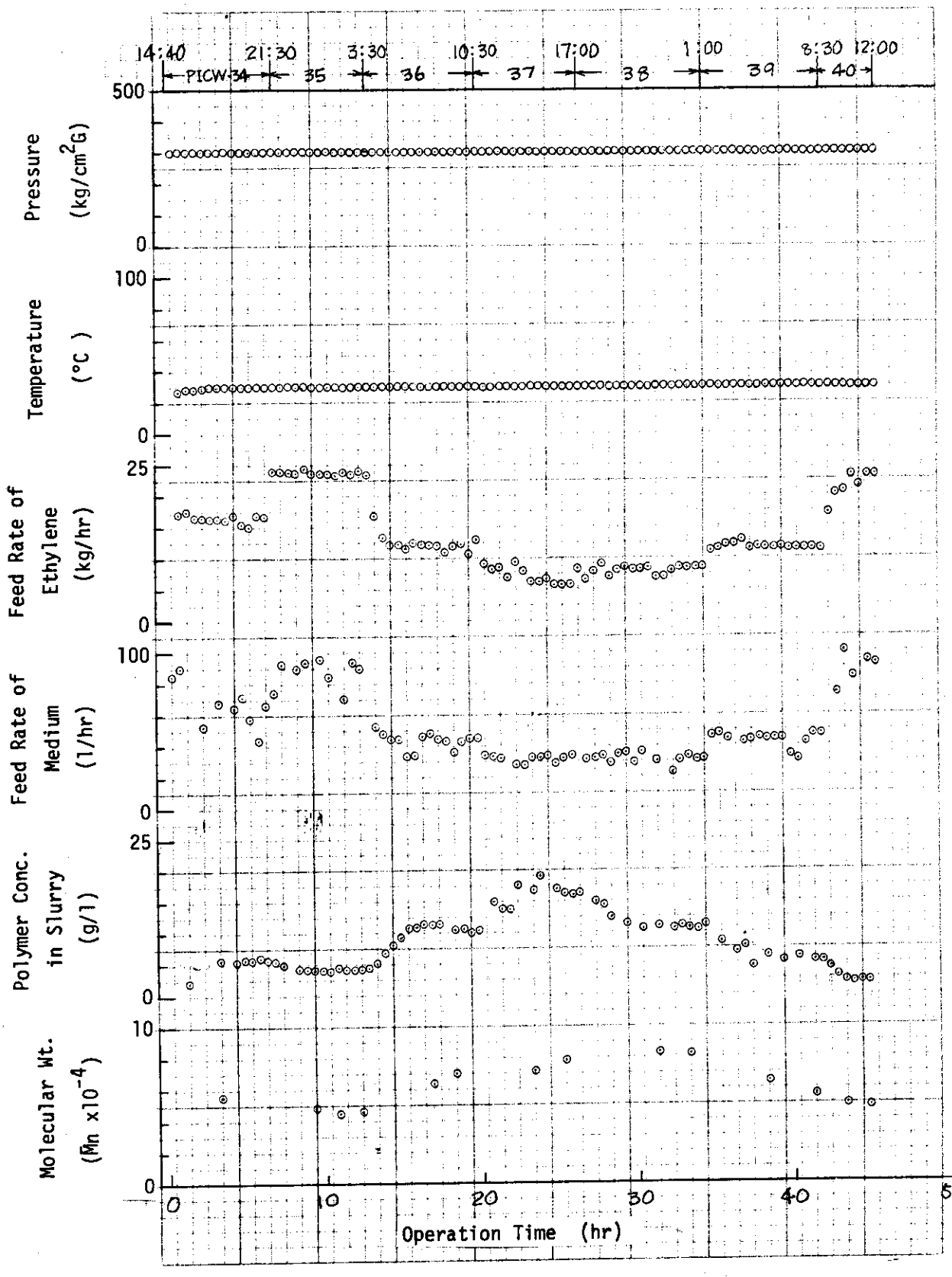


図２９　　ＰＩＣＷ－３４～４０ の運転データ

ることができた。しかし，1条件についての運転時間が少し短かく，運転の定常性が成り立っているかどうか多少疑問がある。特に滞留時間が長いPICW-37，38のデータに関しては信頼性が乏しいように思われる。分子量の経時変化は図29に示したが，測定サンプル数が少なかったため，このデータから各条件下における定常時の分子量を求めることは困難である。そこで，低圧分離器から取出された各条件の定常時におけるスラリーからサンプリングを行ない，分子量を再測定し，この結果を表32に示した。

3.19 PICW—41～42の運転

3.19.1 運転計画

(1) 目 的

(i) サンプルの製造 - 分子量指定 3グレード

(ii) 反応解析 - 圧力および線量率依存性

(2) 運転予定日 昭和46年8月10日～11日（24時間運転）

(3) 運転体制 2直2交代 1班6名

(4) 運転条件 表33に示した。

3.19.2 運転準備

昨年11月以来，運転を休止していたので，運転再開にあたっては，十分時間をかけて点検および総合テストを行なった。なお，昭和46年1月25日～27日にかけて，高圧ガス取締法による定期自主検査を実施したが，特に異常はなかった。

(1) 機器の点検および作動テスト

(i) ガス圧縮機（#112，#113）- 異常なし

(ii) プランジャーポンプ（#205，P301，P303）- 異常なし

(iii) 計装，制御装置の点検（PCV-301，PCV-2，PCV-302，PCV-1B，1C，TCV-1，TCV-2）および圧力計の検定を行なった。

(iv) 反応器関係 - 掻取羽根取付用のねじおよびキーが損傷していたので交換した。また，ラプチャーディスク（SV-33-1～4）を交換し，ノズル等の掃除を行なった。

(v) 軸封液圧入装置関係 - 軸封液タンクの掃除，低圧フィルター，高圧フィルターの交換およびフラッシングを行なった。なお，従来故障の絶えなかった軸封液ポンプを桜製作所（株）製のものから多摩精器工業（株）製のものに交換（昭和45年12月21日～24日）した。

(2) 反応器の組立 - 従来どおり

(3) 総合運転テスト

(i) 気密テスト - 窒素ガス400Kg/cm^2・Gで気密テストを行なった。1回目のテストでは反応器内筒より微量の漏れがあり放圧後増締めを行なった。また，重液相ラインと軸封液ラインにある逆止弁が不良であったのでOリングの交換を行なった。2回目の気密テストの結果，漏洩は無かった。

(ii) 総合テスト

8月2日，窒素ガスと水を用いた総合テストを行なった。圧力300Kg/cm^2・G，温

度５０℃，窒素ガス送入量１０Kg／hr，水送入量１０Kg／hrの条件下で運転したが，圧力，温度，流量の制御関係および機器の作動状況は良好であった。

(4) 媒体の調製－従来どおり

(5) 保安教育訓練

運転休止期間が長かったので，マニュアルの徹底ならびに総合テストを通しての運転訓練を行なった。

3.1 9.3 運転経過

(1) 運転の概要

８月１０日，予定どおり運転に入った。スタートアップ作業を終え，１５時１０分反応を開始した（条件Ⅰ）。約１５時間後の翌１１日６時，条件Ⅰの反応を終り条件Ⅱに入るため一時照射を中断した。この間，エチレンおよび媒体の送入をそのまま続け，プロセスの動特性を調べるため，ポリマー濃度の経時変化を調べた。

連絡の不徹底から条件Ⅱ用の線源が用意されていなかったため，線源の詰替（ペンシル状線源上６本，下６本から上３本，下３本に本数を変更）に時間がかかり，同日１３時２２分に条件Ⅱの反応を開始した。約８時間の運転ののち，２１時３０分反応を終了した。反応終了後，プロセスの動特性を調べるため，約１時間３０分にわたってスラリー中のポリマー濃度を測定し，濃度変化を調べた。なお，途中線源の詰替などのため，中断時間が長かったため条件Ⅲの運転は行なわなかった。

(2) 運転データ － 図３０に示した。

(3) 運転状況およびトラブル

(i) 圧力，温度の制御は従来どおりの方法で行ない良好であった。

(ii) エチレン送入量の制御はコントロールバルブPCV－３０２の凍結のため，バイパスバルブの手動操作で行なった。

(iii) 軸封液圧入ポンプの使用は，交換後初めてであったが，ほぼ良好に作動した。

(iv) 媒体脱酸素タンク（M３１５A，B）内のバブラーを散気筒から１０μの焼結金属に変更した。このため，従来より抵抗が大きくなりタンクA，Bをシリースにバブリングすることが困難になったので，２基のタンクを別々にバブリングする方法を採用した。

(v) 条件Ⅰでは媒体の第３ブタノール濃度が約６７wt%しかなかった。これは，前回試運転で使用した水が，タンクから完全に抜けきっていなかったためと思われる。

(vi) 条件Ⅱの運転でエチレンタンクの緊急遮断弁が作動し，圧縮機吸入圧が低下した。原因は，遮断弁のオイル漏れにたるものであった。

3.1 9.4 運転結果および考察

(1) 運転条件と結果 － 表３４に示した。

(2) ポリマーの付着状況 － 図３１に示した。

(3) 考察

久しぶりの運転であったので，運転にあたっては準備，操作の面で安全確保に留意した。

しかし，PICW－４１では送入媒体の第３ブタノール濃度が約６７%しかなく，計画通りの条件で運転ができなかった。

表３３　運　転　計　画

実験条件 ＼ 条件番号	条件Ⅰ	条件Ⅱ	条件Ⅲ
反応圧力（Kg/cm²・G）	175	300	300
反応温度（℃）	30	30	30
平均線量率（10^5 rad/hr）	1.4	0.55	0.55
エチレン送入量（Kg/hr）	12.0	8.0	11.2
媒体送入量（ℓ/hr）	45.0	31.0	43.4
媒体中の第３ブタノール濃度（wt%）	75	75	75
エチレンモル分率（－）	0.40	0.40	0.40
第３ブタノールモル分率（－）	0.37	0.37	0.37
平均滞留時間（hr）	0.75	1.12	0.80
掻取羽根回転数（rpm）	30	30	30
重液相循環量（ℓ/hr）	200	200	200

表３４　ＰＩＣＷ－４１～４２の運転条件と結果

実験条件と結果 ＼ 実験番号	ＰＩＣＷ－４１	ＰＩＣＷ－４２
反応圧力（Kg/cm²・G）	178	300
反応温度（℃）	30	30
平均線量率（10^5rad/hr）	1.4	0.55
エチレンモル分率（－）	0.51	0.43
第３ブタノールモル分率（－）	0.32	0.34
平均滞留時間（hr）	0.67	1.14
掻取羽根回転数（rpm）	30	30
重液相循環量（ℓ/hr）	200	200
スラリー中のポリマー濃度（g/ℓ）	7.2	15.0
空時収率（g/ℓ・hr）	7.0	9.1
数平均分子量（10^4）	2.4	5.5
ポリマー鎖数（10^{-4}mol/ℓ）	1.95	1.89

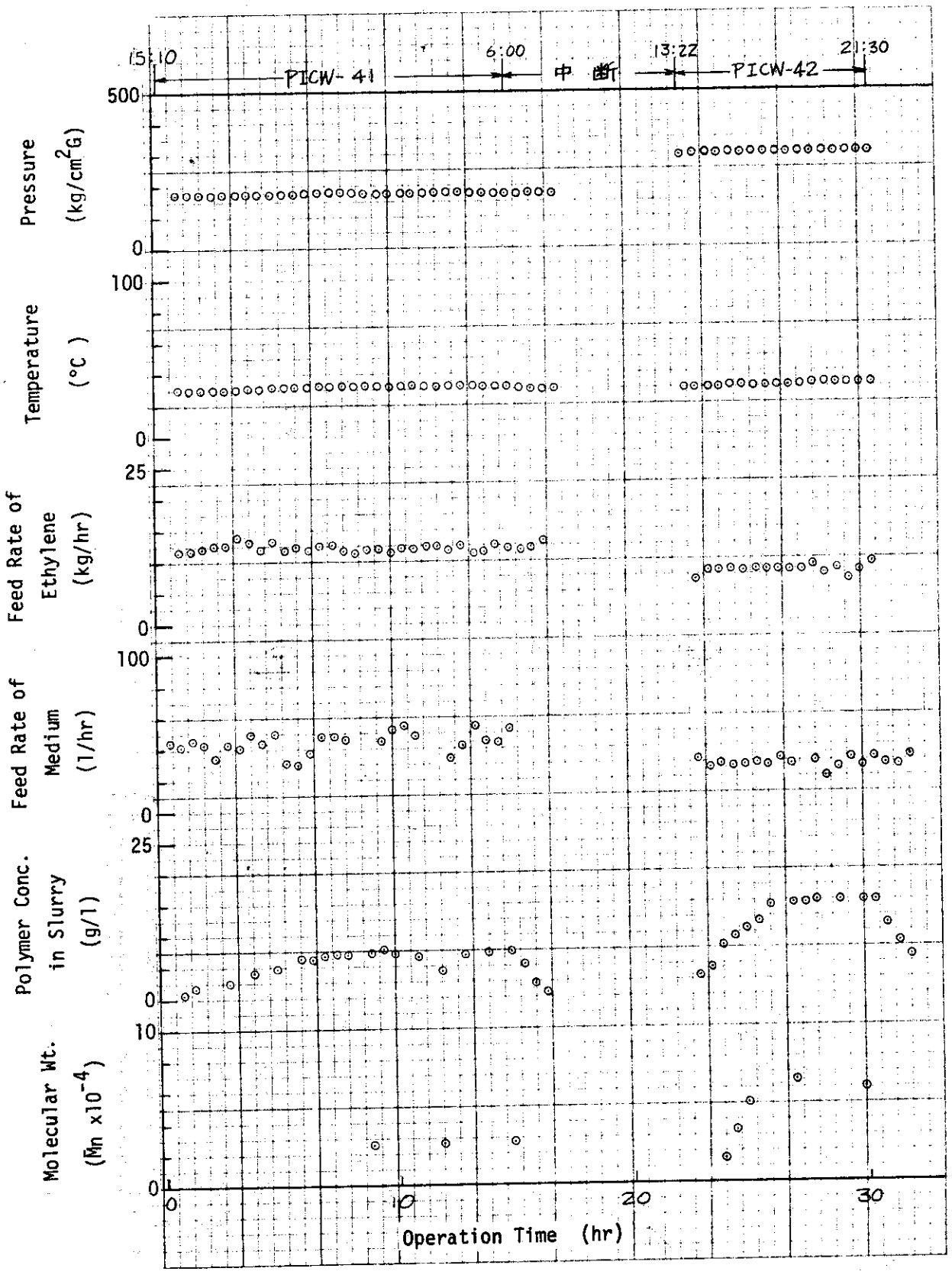


図３０　　ＰＩＣＷ−４１〜４２の運転データ

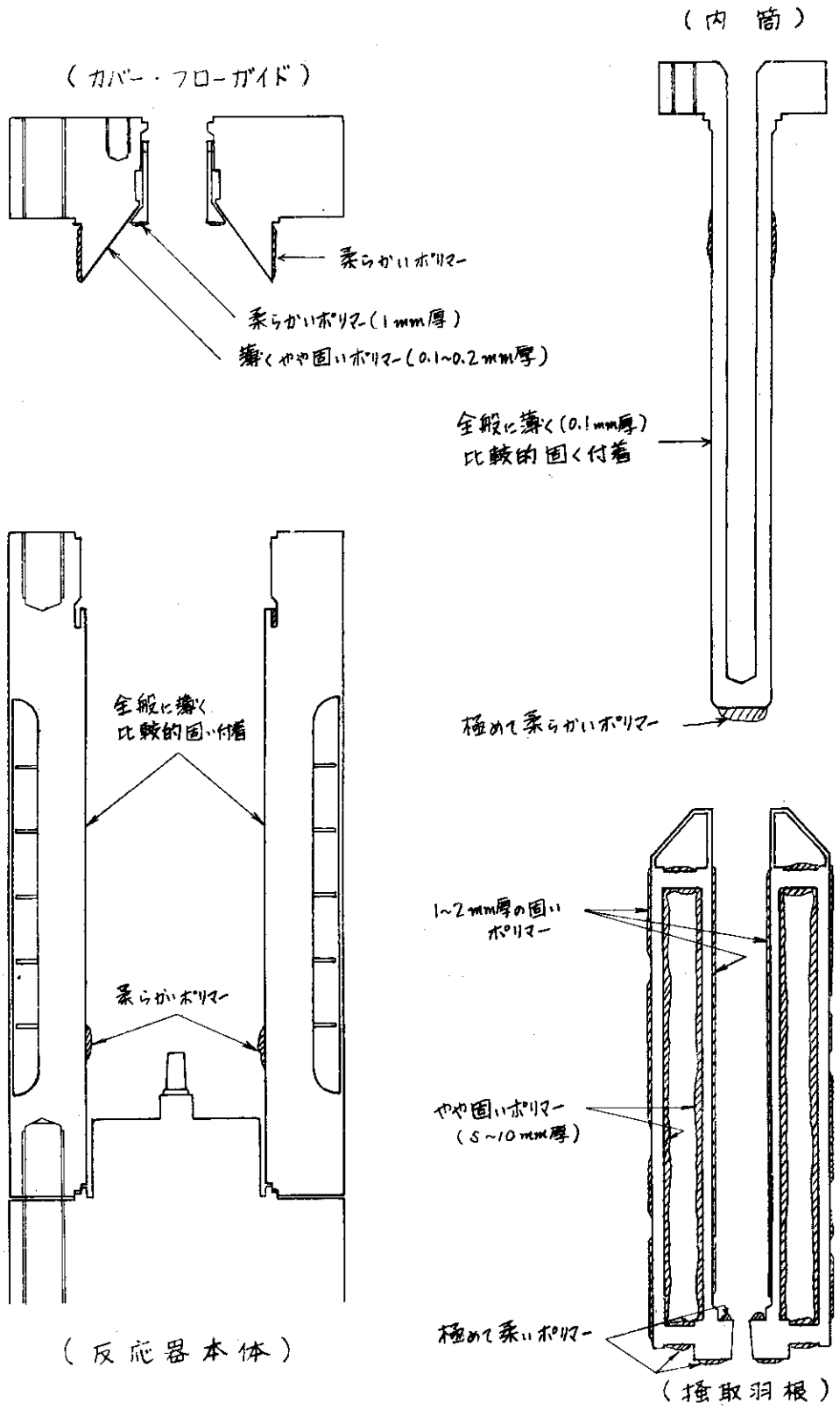


図３１　　ＰＩＣＷ－４１～４２ ポリマーの付着状況

軸封液圧入ポンプを今回初めて運転したが，グランドからの漏洩やグランド部の発熱もなく，良好な運転結果を示した。従来，ポンプの信頼性の問題で運転を行なうことができなかった反応圧力４００Kg／cm²・Gの条件下での運転も，今後は可能であると思われる。

3.2 0　ＰＩＣＷ—４３，４４の運転

3.2 0.1　運転計画

(1)　目　的

(i)　サンプルの製造 － 高分子量ポリマー

(ii)　反応解析 － 圧力依存性

(iii)　フローパターンの推定

(2)　運転予定日　　昭和４６年９月２９日～３０日（３０時間運転）

(3)　運転体制　　２直２交代　１班６名

(4)　運転条件　　表３５に示した。

3.2 0.2　運転準備

(1)　サンプリングラインの取付

高圧分離器（＃１２０Ｂ）に入る前のスラリーの濃度変化を調べるため，反応器（Ｖ３０１）～高圧分離器（＃１２０Ｂ）間のラインにサンプリングラインを取付けた。

(2)　反応器組立，媒体の調整等－従来どおり

3.2 0.3　運転経過

(1)　運転の概要

スタートアップを終えたのち，９月２９日１４時３３分反応を開始した（条件Ⅰ）。翌３０日５時１０分に条件Ⅱに移った。ガス圧縮機（＃１１２）の故障のため同日６時５４分から７時５分までの１１分間照射を中断，また，照射室内のバルブの点検のため９時３０分から９時４３分までの１３分間照射を中断した。１７時０３分条件Ⅱの反応を終了したのち，反応器内のフローパターンを推定するため，スラリー中のポリマー濃度の経時変化を調べた。スラリーのサンプリングは，高圧分離器（＃１２０Ｂ）前後の２ケ所で行なったが，高圧分離器前から抜出したスラリーのポリマー濃度は一定していなかったため途中でサンプリングを中止した。

(2)　運転データ － 図３２に示した。

(3)　運転状況

(i)　圧力制御－スラリー中のポリマー濃度が高かったためか，圧力制御は不安定であった。９月３０日７時から８時にかけて圧力コントロールバルブＰＣＶ－１０の作動遅れが激しくなり，反応圧力が３２０Kg／cm²・Gまで落ち込むことがあった。このため，PRCA－１の圧力検出端を反応器入口から高圧分離器に変更したところ，大きなハンチングはおさまり，なんとか反応圧力の制御を行なうことができるようになった。

(ii)　温度制御－従来どおり温水タンク（Ｖ３２１）の水の温度を調節して温度コントロールを行ない順調であった。

(iii)　エチレン送入量の制御は従来どおりガス圧縮機（＃１１２）のバイパスコントロールで行なっていたが，３０日６時３０分頃ガス圧縮機（＃１１２）が圧縮不能になったので，

メイクアップ圧縮機（＃１１３）に切り替えた。

(iv) ９月２９日１９時頃，誤操作により高圧分離器空気作動式安全弁（ＳＶ－３６）が作動し，反応圧力が２６０Kg／cm²・Gまで低下した。これで反応器安全弁（SV－３４）とともに，緊急放出用の安全弁のテストが行なわれ，その性能が確認されたが，この種のテストは軸封液圧入装置（M３０３）やその他の機器にも影響があるので，今後は十分慎重を期し計画的にテストを行なうのが望ましい。

(v) 軸封液圧入装置（Ｍ３０３）－反応圧力４００Kg／cm²・Gでの運転は初めてであったが，高圧側戻り圧力はほぼ４３０Kg／cm²・G，戻り流量は高圧側１４ℓ／min，低圧側６ℓ／minでありほぼ順調に作動していた。しかし，３０日０時頃から軸封液圧入ポンプ右側プランジャーデリベリバルブ部より漏れが発生，３時過ぎにはかなり激しくなった。増締をしたところ漏れはいくらか減少したがほとんど効果はなかった。また同日昼頃には真中のプランジャーデリベリバルブ部からも漏れが発生し，午後には右側プランジャーグラント部からも漏れが発生した。

後日の調査で，右側および真中のシリンダーヘッド部にクラックが入っていることが判明し，材料の欠陥によるものであることが明らかになった。そこで，三連のシリンダーおよびシリンダーヘッドを全て新しく作り替えることとなった。

(vi) ３０日６時３０分頃ガス圧縮機（＃１１２）の２段目が圧縮不能となった。修理を試みたが逆止弁の故障らしく，運転中の修理は不可能なのでメイクアップ圧縮機（＃１１３）に切り替え，バイパスバルブを閉じ＃１１３の能力一杯で運転を続行した。なお，この間６時５４分から７時５分までの１１分間照射を中断した。

(vii) ３０日７時から８時にかけて，圧力コントロールバルブPCV－１Cのハンチングが大きくなりコントロール不能となったので，圧力検出端（PRCA－１）を反応器入口から高圧分離器（＃１２０Ｂ）へ変更した。

また，PCV－１Cの作動遅れが大きくなった原因として，反応器（Ｖ３０１）～高圧分離器（＃１２０B）間に設置してあるバルブが完全に開いていないためではないかと思われたので，９時３０分から９時４３分にかけて１時照射を中断し，バルブを点検したがバルブは全開になっていた。従って，このハンチングの原因は，高濃度スラリーのため粘度が高く，配管での抵抗が大きかったためと思われる。

3.２０.４ 運転結果および考察

(1) 実験条件および結果 － 表３６に示した。

(2) 付着状況

反応器内のポリマーの付着状況は，図３３に示すとおりで，従来とあまり変りがなかった。

付着ポリマー量は約８６０ｇ（５日間放置後測定）であった。この程度の付着量であれば，付着ポリマーによる反応容積の減少は全容積の２％弱であり，滞留時間，空時収率等への影響は無視できるものと思われる。

(3) 考察

本装置の設計圧力は４００Kg／cm²・Gであり，早くから反応圧力４００Kg／cm²・Gでの運転が望まれていたが，軸封液圧入ポンプの信頼性の問題から延び延びになっていた。

表３５　運　転　計　画

条件番号 / 実験条件	条　件　Ⅰ		条　件　Ⅱ	
反応圧力	400	Kg/cm²・G	400	Kg/cm²・G
反応温度	30	℃	30	℃
平均線量率	1.4×10⁵	rad/hr	0.4×10⁵	rad/hr
エチレン送入量	12.0	Kg/hr	8.0	Kg/hr
媒体送入量	47.0	ℓ/hr	32.0	ℓ/hr
媒体中の第３ブタノール濃度	75	wt%	75	wt%
エチレンモル分率	0.40		0.40	
第３ブタノールモル分率	0.38		0.38	
平均滞留時間	0.75	hr	1.1	hr
掻取羽根回転数	30	rpm	30	rpm
重液相循環量	200	ℓ/hr	200	ℓ/hr

表３６　ＰＩＣＷ－４３～４４の運転条件と結果

実験番号 / 実験条件と結果	ＰＩＣＷ－４３		ＰＩＣＷ－４４	
反応圧力	395	Kg/cm²・G	395	Kg/cm²・G
反応温度	30	℃	30	℃
平均線量率	1.4×10⁵	rad/hr	0.4×10⁵	rad/hr
エチレンモル分率	0.39		0.37	
第３ブタノールモル分率	0.35		0.35	
平均滞留時間	0.72	hr	1.10	hr
掻取羽根回転数	30	rpm	30	rpm
重液相循環量	210	ℓ/hr	210	ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	16.2	g/ℓ	13.0	g/ℓ
空時収率	16.8	g/ℓ・hr	9.0	g/ℓ・hr
数平均分子量	6.4×10⁴		6.4×10⁴	
ポリマー鎖数	1.89×10⁻⁴	mol/ℓ	1.55×10⁻⁴	mol/ℓ

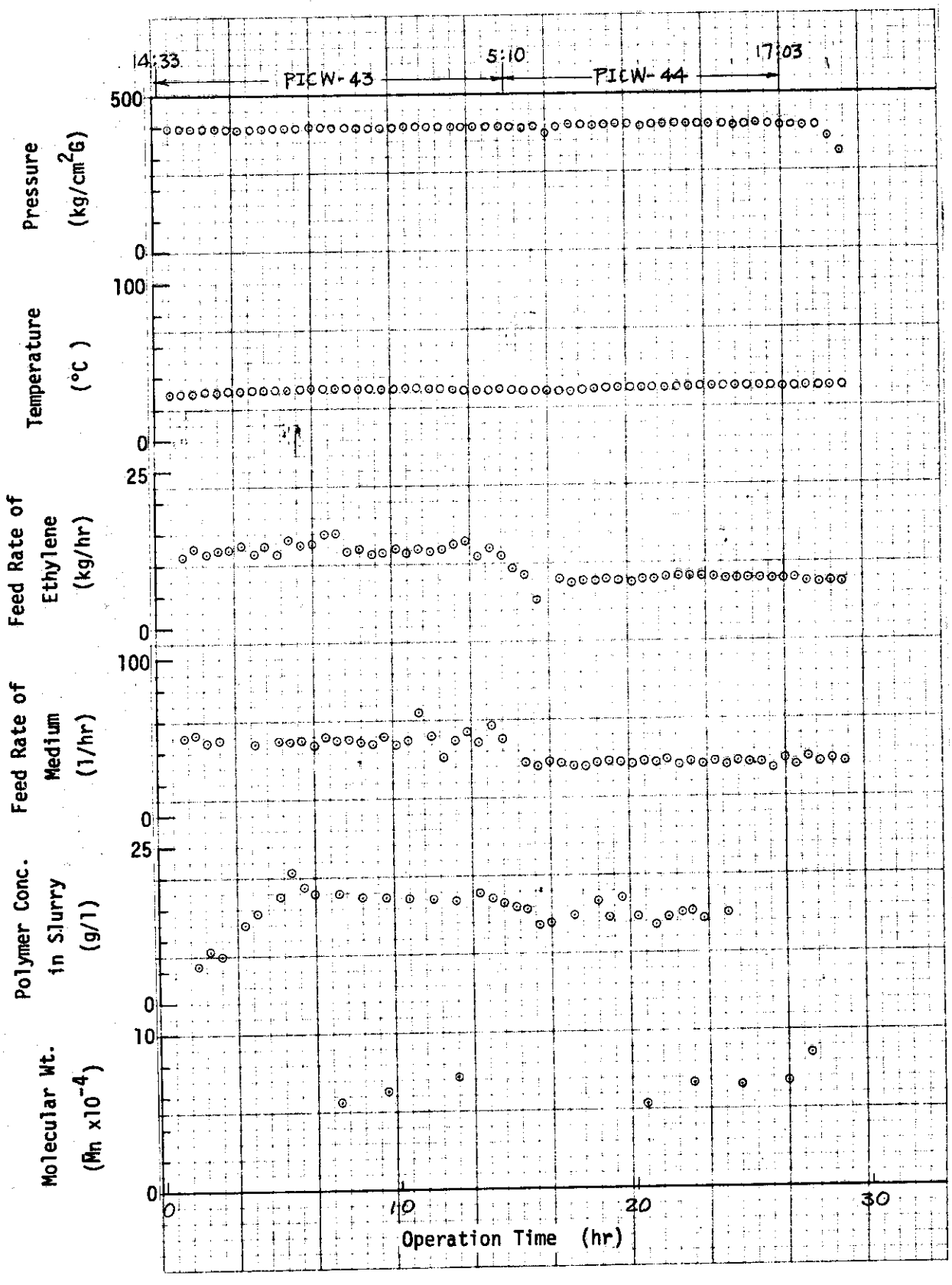


図３２　　ＰＩＣＷ－４３～４４ の運転データ

今回は，軸封液圧入ポンプを交換後初めて４００Kg／cm²・G の圧力下での運転を試みたわけであるが，不幸にしてまたもポンプのトラブルが発生した。しかし，その後故障の原因は材料の欠陥であることが判明し，技術的には何ら問題が無く，一応本装置の設計仕様どおりの運転が可能になったものと考えられる。

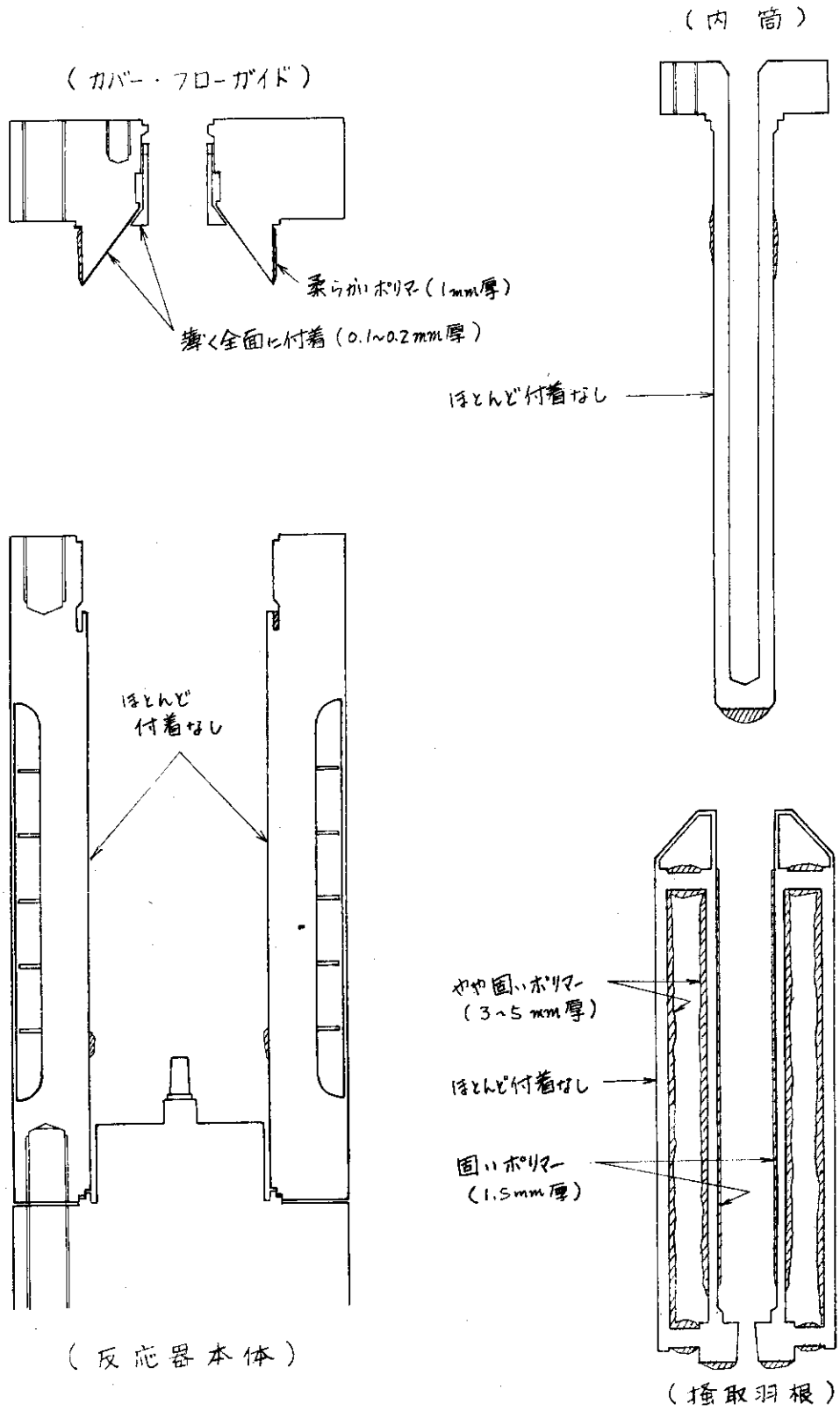


図３３　　ＰＩＣＷ－４３～４４ ポリマーの付着状況

4 考 察

4.1 装置および制御上の問題

4.試運転を含め２０回にわたる運転を行ってみて，明らかになった装置および制御上の問題について考察してみたい。

運転結果の章でもその都度触れてきたが，装置および制御上の問題を大別すると初期トラブルと設計上の問題になるであろう。

4.1.1 初期トラブル

初期トラブルとして大きなものはメカニカルシールの故障，コントロールバルブの凍結，媒体の脱酸素不十分による反応阻害などである。

メカニカルシールの故障については3.6.6に詳述したが内蔵のオリフィスにより軸封液を高圧側と低圧側に分配する方式を採っていたことが故障の遠因であったように思う。しかし，圧力が４００Kg/cm²・G，シャフト径が４０mmφという仕様のメカニカルシールは，日本では最大規模のものであり開発的要素が強かったことから，この故障については設計ミスというより初期トラブルとみた方がよいであろう。

また，軸封液に水を使用するなど苛酷な使用条件にもかかわらず，初期トラブルを除き，特に故障がなかったことから，一応，工業的規模での使用にも耐えうるものとして評価できよう。

次に，コントロールバルブ等の凍結の問題であるが，２０℃以下の温度ではエチレンは水との作用でハイドレイトを作り固化してしまうことは以前から知られており，設計上も十分留意したつもりであったが，実際に運転してみるとスチームトレースによる加温不十分から凍結という問題を生じた。エチレン中への水の混入が防ぎきれない系については，エチレン水和物による閉塞という問題に十分対処しなければならない。

ＰＩＣＷ—1～5の運転では，反応の不安定さから信頼性のあるデータが得られなかった。この原因の一つについては運転技術の未熟ということもあるが，主として反応媒体の脱酸素が不完全であることに起因している。窒素バブリングによる脱酸素という方法自体はそれほど問題はなかったが，１系列のラインで二基の媒体脱酸素タンクをパラレルにバブリングする方法は液面の違いにより抵抗が大きくかわるため流れる窒素量が変ってしまう。

この点は，二基の媒体脱酸素タンクをシリーズにつなぐか，夫々を独立のラインでバブリングすることで改善された。しかし，工業的規模で行なう場合には，さらに効率のよい脱酸素法が要求されるものと思われる。

4.1.2 設計上の問題

設計上の問題として取り上げられるものの中には，単純な設計ミスの他に費用の制約上から止むを得なかったものがある。

この例としては，エチレン送入量の制御装置，反応媒体の流量計もしくは流量積算計，重液相循環の流量計などの不良もしくは不備がある。

エチレン送入量の制御をガス圧縮機バイパス流量でコントロールする場合は，流量検出制御装置（ＦＲＣ）と流量コントロールバルブ（ＦＣＶ）の組合せで制御するのが当然であるが，

この場合，ＦＲＣ検出部の前ではエチレンガスの温度，圧力を一定にする必要があること，計器およびコントロールバルブが必要であるなど費用の面で実現しなかった。

しかしながら，これらの点は手動操作で補ない，運転する上では特に支障はなかった。

反応温度の制御方法は，初めの計画では，ＴＲＣ－１Ａ，ＴＣＶ－１Ａによる反応器ジャケットへの温水流量の調節によりコントロールするつもりであったが，反応器の熱容量が大きいためうまくコントロールできなかった。そのため，温水の温度を反応温度よりやや高めにして大量に循環する方式を採ったところ良く制御できた。

一般に反応温度を維持するには，冷却による重合熱の除去が必要であるが，このプロセスでは，重液相を循環して重合熱の除去を行なっているため，特に外部からの除熱を要しなかった。

開発試験装置－ＰＩＣＷの運転で一番支障になったのが，軸封液圧入ポンプのトラブルである。このポンプはＡ社製の３連プランジャーポンプであるが，４５０Kg/cm²・Ｇの最高使用吐出圧力下では，グランドの摩耗，変形等により，１００時間の連続運転に耐えることができなかった。

種々のグランドパッキングを使用してみたり，プランジャーの材質，表面仕上げなどを改良したりしてみたがいずれも連続運転に耐えるものはなかった。この原因は吐出圧力が高いのに加えてプランジャーのしゅう動速度が５５cm／ｓｅｃと極めて速いにもかかわらず，適当なシール技術を持ち合せていなかったことなど明らかに設計上の誤りであった。

原併側のクレームにより，Ｂ社の三連プランジャーポンプに交換したが，Ｂ社ではプランジャー径を大きくとり，プランジャーのしゅう動速度を２６.７cm/sec におさえ，これに見合う適当なグランド材を用いたため，グランド部の損傷というトラブルは発生しなかった。

運転中のトラブルとして大きなものにオイルトルクモーター（Ｍ３０２）の故障および軸封液圧入装置（Ｍ３０３）ラインフィルターの継手損傷があった。

オイルトルクモーター（Ｍ３０２）の故障原因はオイル戻り配管の継手が振動でゆるみ，オイルが流出してしまったことによる。また，ラインフィルター継手の損傷も配管の振動による応力集中が原因と推定された。この二つのトラブルは，配管の振動（特に共振）防止と配管の振動による集中応力の除去対策に手落があったように思われ，今後の教訓としたい。

4.2　反応壁へのポリマーの付着

開発試験装置－ＰＩＣＷでは，過去の研究成果をふまえ，反応器壁へのポリマーの付着を防止するため，掻取型滴壁反応器を用いた重液相循環プロセスを採用した。

第３章の運転結果の項でもその都度，付着状況について触れてきたが，１９回にわたる運転を通して付着という重要な問題について今一度振返ってみたい。

反応器内でのポリマーの付着を完全に防止することはできなかったが，その付着量を大巾に低下させることには成功したと言えよう。通常の条件下で約５０時間運転した後の反応器内の付着ポリマー量は約１Ｋｇ前後で，しかも，付着状況の項でも述べたように，反応器壁および内筒壁へのポリマーの付着はほとんど無く，大部分は掻取羽根の裏側に付着したものである。このことから，掻取による付着防止効果は非常に大きく，掻取羽根の形状もしくは掻取方法を改良することによりさらに大きな付着防止効果を発揮できるものと期待される。

PICW—22～24の運転では，反応におよぼす重液相循環量の効果を調べるため，約10時間重液相の循環を停止したところ，全運転時間が約28時間と短かかったにもかかわらず，付着ポリマー量は約18Kgもあった。このことは重液相循環による薄壁形成がポリマーの付着防止に大きな効果があることを如実に示していると言えよう。このように，掻取と重液相循環という二つの付着防止方法の組合せで，初期の計画通り，付着ポリマー量を最小限にとどめ得たことにより，付着防止技術は本プロセスで一応完成されたものと考えられる。

4.3 運転データの信頼性

第3章では，各運転毎に運転データを図で示した。ここに示した反応圧力は反応器手前バッファータンク（#114）に取付けたブルドン管型圧力計（PI—59）の読みであり，また反応温度は反応器内に挿入した温度計の読みである。圧力計（PI—59）は定期的に標準圧力計で較正されており，また温度計は反応器内部の温度を測定していることが確められているので，反応圧力，反応温度のデータは十分信頼できる。

エチレン送入量および媒体供給量は2.3.3に示した方法で測定した値を運転データにプロットしたが，これらの測定値は一般にばらつきが多かった。このばらつきの主たる原因は，測定者により測定する時間間隔が若干異なるためと考えられ，実際には安定して送入されているものと推定される。

スラリー中のポリマー濃度は，測定者によって多少誤差が出るが，ばらつきが出る原因のほとんどは反応器および高圧分離器内の重液相のレベル変化など装置特性に起因しているものと推定される。

ポリマーの分子量は，テトラリン溶液中のポリマー濃度がある範囲内で測定する限り，測定者による誤差はほとんどなく信頼できるものである。ただし，高分子量のポリマーで，テトラリン溶液中にミクロゲルが存在するような場合の測定値は実際の分子量より低めに出る恐れはある。

ポリマーの空時収率は，定常時におけるポリマー濃度の平均値とスラリーの吐出量（媒体の送入量とほぼ同じ）から求めた。ほぼ同一条件で運転し，再現性を比較できるデータはPICW—6—1とPICW—17およびPICW—10とPICW—12の2組があるが，空時収率および分子量共にその誤差は10%前後であったことから，特別の場合を除いては，ほぼ信頼できる運転結果が得られたものと思われる。

また，反応組成は，送入媒体の濃度と送入量およびエチレン送入量から，実測して得られた相平衡図[3]を用いて計算より求めた。PICW—25～27，およびPICW—28～32の運転で，平衡組成を測定した結果，計算値とほぼ一致していた。これらの実測の結果，平衡組成の経時変化もほとんどなかったことから，反応組成は計算値どおりの組成で安定していたものと思われる。

4.4 装置の安全性

本装置の建設にあたっては，当研究所安全衛生委員会および放射線安全審査専門部会において，装置全般に係る綿密な審査を経たうえ，放射性同位元素等の使用許可の変更に係る科学技

術庁の安全審査[4] および高圧ガス取締法にもとづく高圧ガス製造施設等の変更に係る改造計画書の審査と完成検査を受け，いずれも安全と認められたものである。

運転結果の章においても記述したように，運転中に安全装置が作動したことが何度かあったが，いずれもその機能を十分実証するものであった。

また，このプロセスは低圧，低温でかつ反応媒体を用いているため，重合反応の暴走もしくは分解爆発の恐れは全くなく，また重合熱の除去も容易であることから，本質的に安全なプロセスと言える。放射線源を使用することについては，安全性の面で欠点とみられがちであるが，管理および取扱いが適正であれば特に問題はなく，むしろ反応制御が極めて容易であることなど安全性の面での利点も多いことに注目すべきである。

5. 結言・謝辞

日本原子力研究所高崎研究所・第二開発室では，エチレンの放射線重合に関する開発研究を終了するにあたり，研究成果のまとめの一環として"開発試験装置－ＰＩＣＷの運転記録"を作成した。

本報告書では，運転状況，トラブルの状況などをできるだけ具体的にかつ簡潔に記述するように努めたが，時間的な制約もあって，かならずしも十分ではなかった。また，本報告は，技術的内容と生データを中心としたため，運転結果の解析および経済試算などについては触れなかったが，高圧反応など他の開発研究を行なう場合に，何らかの形で役立てば幸いである。

エチレン重合のパイロットプラントで事故を経験したいプラントは無いといわれる。このように，極めて危険性の高いプロセス開発を長期間行ない，無事終了することができたのは，別報"開発試験装置－ＰＩＣＷの安全性の検討"[4]および"エチレン放射線重合開発試験装置運転指針"[5]で理解されるように，安全に対する配慮を十分に行なって計画が実施されたことと全室員の研究に対する熱意と協力によるものである。

とくに，本装置の運転にあたっては，外来研究員の豊富な運転経験と優秀な技術によるところが多い。

研究員を派遣され，本研究に積極的に協力して下さった関連各社に感謝します。

参考文献

1) 開発試験装置－ＰＣＷによるエチレンの放射線重合（Ⅱ）：ＪＡＥＲＩ－Ｍ 5591
2) 開発試験装置－ＰＩＣＷによるエチレンの放射線重合（Ⅰ）：ＪＡＥＲＩ－Ｍ 準備中
3) 高圧下におけるエチレン－第３ブタノール－水三成分系の気液平衡：ＪＡＥＲＩ－Ｍ 5538
4) 開発試験装置－ＰＩＣＷによるエチレンの放射線重合（Ⅳ）：ＪＡＥＲＩ－Ｍ 5600
5) 未公開資料