

JAERI-M

5591

開発試験装置-PCWによるエチレンの
放射線重合(II)

(運転結果と考察)

1974年3月

栗原寛人・中島隼人・渡辺博正・橋羽秀行・渡辺光崇
山口康市・須郷高信・諏訪 武・町 末男・高坂佳夫*
宮永一清*・丸山義雄*・小原田弘*・和田 武*・泉類詩郎*
大田黒寛治*・武久正昭

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、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

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.

開発試験装置—PCW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

栗原寛人・中島隼人・渡辺博正・橋羽秀行

渡辺光崇・山口康市・須郷高信・諏訪 武

町 末男・高坂佳夫¹⁾・宮永一清²⁾・丸山義雄³⁾

小原田弘¹⁾・和田 武⁴⁾・泉類詩郎⁵⁾

大田黒寛裕⁶⁾・武久正昭

(1974年2月4日受理)

昭和42年8月から2年間にわたり、内容積10ℓの外部線源型濡壁反応器を有する開発試験装置—PCW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。

この研究の目的は反応器からのポリマーの連続取出し法および反応器壁へのポリマーの付着の防止方法を確立することにある。

ポリマーの連続取出しはポリマーを第3ブタノール水溶液のスラリーとして流す方法によって達成された。また、反応器壁上へのポリマーの付着は反応器壁に重液相を循環して流す方法によって防止できた。

圧力100~400 kg/cm²、温度30~80℃の範囲で定量的な実験を行なうことができ、反応条件の影響が明らかになった。また、ポリマー付着状況についても明らかにした。

1) 三菱油化 2) 三井造船 3) 旭ダウ 4) 住友化学 5) 昭和電工 6) 三井石化

Radiation-Induced Polymerization of Ethylene with
the Pilot Plant PCW

Part 2

Hirondo KURIHARA, Hayato NAKAJIMA, Hiromasa WATANABE, Hideyuki
HASHIBA, Terutaka WATANABE, Kouichi YAMAGUCHI, Takanobu SUGO,
Takeshi SUWA, Sueo MACHI, Yoshio TAKASAKA¹⁾, Kazukiyo MIYANAGA²⁾,
Yoshio MARUYAMA³⁾, Hiroshi OHARADA¹⁾, Takeshi WADA⁴⁾, Shiro SENRUI⁵⁾,
Kanji OHTAGURO⁶⁾ and Masaaki TAKEHISA

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received February 4, 1974)

Research and development were made for two years from August 1967 on the radiation polymerization of ethylene in aqueous solution of tert-butyl alcohol, with the pilot plant PCW of an external source wet-wall type reactor of 10-liter capacity.

The purpose was to establish the method of continuous removal of polymer from the reactor and prevention of the polymer from deposition onto the reactor wall.

Continuous removal of the polymer could be achieved by flowing the polymer as a slurry in tert-butyl alcohol aqueous solution.

Prevention of the polymer onto the reactor wall was tried by various methods and circulating a heavy-phase liquid along the wall was finally proved to be effective.

Experiments were carried out quantitatively under the pressures of 100 to 400 kg/cm² and the temperatures of 30 °C to 80 °C, to observe the effects of reaction conditions. The state of polymer deposition was also studied.

-
- 1) Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.
 - 2) Mitsui Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.
 - 3) Asahi-Dow Ltd.
 - 4) Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 - 5) Showa Denko K.K.
 - 6) Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

目 次

1	緒 言	1
2	実 験	2
2.1	実験装置	2
2.2	原 料	2
2.3	測 定	2
2.4	濡 液	3
3	結 果	4
3.1	PCW-1の運転	4
3.2	PCW-2の運転	4
3.3	PCW-3の運転	4
3.4	PCW-4の運転	5
3.5	PCW-5の運転	6
3.6	PCW-6の運転	6
3.7	PCW-7の運転	7
3.8	PCW-8の運転	7
3.9	PCW-9の運転	8
3.10	PCW-10の運転	8
3.11	PCW-11の運転	10
3.12	PCW-12-1の運転	10
3.13	PCW-12-2の運転	11
3.14	PCW-13の運転	11
3.15	PCW-14の運転	12
3.16	PCW-15の運転	12
3.17	PCW-16の運転	13
3.18	PCW-17の運転	14
3.19	PCW-18の運転	14
3.20	PCW-19の運転	15
3.21	PCW-20の運転	16
3.22	PCW-21の運転	17
3.23	PCW-22の運転	17
3.24	PCW-23の運転	19
3.25	PCW-24の運転	19
3.26	PCW-25の運転	20
3.27	PCW-26の運転	21
3.28	PCW-27の運転	21

3.29	PCW-28の運転	22
3.30	PCW-29の運転	23
3.31	PCW-30の運転	24
3.32	PCW-31の運転	25
3.33	PCW-32の運転	25
3.34	PCW-33の運転	26
3.35	PCW-34の運転	27
3.36	PCW-35の運転	27
3.37	PCW-36の運転	28
3.38	PCW-37の運転	29
3.39	PCW-38の運転	30
3.40	PCW-39の運転	31
3.41	PCW-40の運転	31
3.42	PCW-41の運転	31
3.43	PCW-42の運転	32
4	まとめ	33
4.1	経過	33
4.2	反応条件の影響	34
5	結言, 謝辞	35

1 緒 言

エチレンの気相放射線重合によって粉末状ポリエチレンを得るため建設された開発試験装置—Pは昭和40年9月～42年6月の間に31回の運転を行ない、放射線化学反応の中間規模試験装置の運転経験、小規模装置による実験結果との対比、多量に生成した放射線重合ポリエチレンの物性を明らかにした。^{1,2)}

この間、開発試験装置—Pの運転経験からエチレン放射線重合の工業化を考える上で解決しなければならぬ2, 3のプロセス上の問題点が明らかになった。すなわち

- (1) 反応器壁、攪拌機などに対するポリマーの付着が多く、長時間連続運転できない。
- (2) ポリマーの連続取出しが困難である。
- (3) 重合速度が低い。

この中で(3)に関しては重合促進添加物の開発、反応圧力の上昇、線量率の増加などによって改善されて行くと考えられるが(1), (2)は安定な連続運転を行なうため解決が必要な問題であった。

これら問題を解決するため反応器壁を流動媒体でおおってポリマーの付着を防ぎ、³⁾同時に流動媒体としてポリマーと親和性があり、また比重が同程度のもを用いて安定なポリマースラリーを生成させ、これを連続的に減圧取出しを行なうことが計画された。^{4,5)}

また同様な目的で管型反応器を用いて種々の反応系についても実験を行なった。⁶⁾

本報告は開発試験装置—Pを改造して昭和42年8月に完成した濡壁式エチレン放射線重合開発試験装置(以下、開発試験装置PCWと呼称する)の2年間にわたる運転に関する記録である。本装置による開発研究は計画当初の予想に反して反応器壁に対するポリマー付着防止の実現が困難であり、多くのTrial and Errorの積重ねにより32回目の運転で行なった重液循環法により付着防止の目途がつき、35回目の運転で120時間の実証運転でその技術を確立したものである。科学的に価値ある運転解析データが得られたのは重液循環法による運転を行って後のことであり、本報告で記述した大部分はそこに至る過程の記述であるが技術的に多くの運転データ、ノウハウをきみ別報する重液相循環式エチレン放射線重合開発試験装置PCW建設の基礎となったものであり、また年月とともにこれら貴重な経験が忘れ去られて行くのを防ぐため、ここにまとめて報告するものである。

2 実 験

2.1 反応装置（開発試験装置—PCW）

開発試験装置—PCWは、前にも述べたように、生成ポリマーを連続して取出すプロセスの完成を目標として建設されたものであり、したがって、そのために生ずる諸問題の解決のため、実験のたびに装置に対する種々の改良が施されていった。ここでは、装置の変更も含めて述べることにする。

2.1.1 装置の概要

開発試験装置—PCWは、次のように大別することができる。すなわち(a) エチレンポンプ、圧縮機などのガス供給系、(b) 媒体貯槽、媒体ポンプなどの媒体供給系、(c) 反応系、(d) 高圧分離器、減圧コイル、低圧分離器から成る分離減圧系、(e) スラリー貯槽、蒸留器、濾過槽を含めた後処理系に分けられる。これらの概念系統図を図1に示した。また、後になって、高圧分離器に存在する重液相を反応器へ圧入するための循環系が設けられた。

2.1.2 反応器

この実験に用いた反応器は、内容積10ℓの濡壁式槽型の反応器であり、ジャケット部に熱媒を流すことにより、反応温度を制御することが可能である。

当初、反応器内部の「かきまぜ」を目的として取付けた攪拌装置は、ポリマー付着を防止するための、掻取装置としての役割が強くなった。したがって、羽根の形状もプロペラ型からラセン型、イカリ型へと改良されていった。

反応器壁面へ取付けたスリーブは、反応終了後の器内のポリマー除去をしやすい目的を持っている。また、付着防止の観点から、フランジ部にはフローガイドが設けてあり、濡液による液膜の成形を良好にしている。これは最初は無かったものである。

その他の装置および機器については、別報で述べることにする。⁸⁾

2.2 原 料

2.2.1 エチレン

実験に用いたエチレンガスは、PCW-30までは、日本石油化学川崎工場、PCW-31以降は丸善石油化学千葉工場でそれぞれ製造されたものである。エチレンガスの分析結果は表1に示したが、時には、ポンプ詰め換えの際に酸素が混入し、実験中のトラブルとなる例もあった。

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)、大日本インキ(株)製のドラム缶入をそのまま使用した。また、希釈用の水は、水道水をイオン交換樹脂で処理して用いた。

2.3 測 定

2.3.1 酸素濃度

エチレン中の酸素は、堀場製作所製微量酸素分析計を用いて測定した。この測定は、運転開

始以前に各ポンペをチェックし、運転中も続けて行った。

媒体中の酸素は、PCW-19の運転から東芝ベックマン製プロセス用溶存酸素分析装置778型を用いて測定した。

2.3.2 スラリー中のポリマー濃度

ポリマー濃度は、東京光電(株)製の濁度計ANA-14型を用いて測定し、あらかじめ求めた濁度とポリマー濃度の校正曲線から求めた。サンプリングは、減圧パイプ前から採り、スラリー中に溶解しているエチレンが十分に分離した後、測定に用いた。

2.3.3 ポリマーの分子量

充分乾燥したポリマーを、130℃のテトラリンに溶解し、ウペローデ型粘度計により極限粘度を測定した。さらにTungの式から、数平均分子量を求めた。⁹⁾

2.4 濡液

水はエチレンをあまり多くは溶解せず、ポリマーの付着に対して有効であると考えられるが、金属壁面をうすい完全な膜状に流下させるのが難かしい。そこで、これに水溶性有機溶剤を混合して膜をつくりやすくし、比重を生成ポリマーの比重に近づけて、ポリマーをスラリー状で取出すことにした。一連のアルコールを用いた小規模実験の結果、表2に示すポリエチレンの分散性に対する限界濃度が明らかになった。また、基礎重合実験の結果、第3ブタノールを加えると膜が生成しやすくなると同時に、反応速度を増大させる効果もあることがわかったので、本実験では濡液として「水と第3ブタノールの混合液」を採用した。

3 結 果

3.1 PCW-1の運転 1967年8月10日

3.1.1 目的 ならし美運転, 運転習熟, 高圧分離器液面制御

3.1.2 運転方法 表3に示した。

3.1.3 運転結果

(1) 運転経過

ガス循環用圧縮機および媒体供給ポンプの故障のため照射開始後, 1時間10分で運転を中止した。供給したガス量, 媒体液量は図2に示した。

(2) 諸条件および測定結果

条件と結果を表4に示した。生成したポリマー量は, 35gであった。

(3) ポリマーの付着

反応器壁が濡れているときは付着が無いように思われたが, 乾くと白く見える程度に付着していた。(少量のため測定は不可能)

3.2 PCW-2の運転 1967年8月24日

3.2.1 目的 PCW-1に同じ

3.2.2 運転方法 表5に示した。

3.2.3 運転結果

(1) 運転経過

反応温度は30°Cの予定であったが, バルブの誤動作により, 冷却せずに反応を進行。照射開始後3時間で35°Cに溶着く。メイクアップ圧縮機は吸入側の不調により, 一時停止。ガス循環用圧縮機, 始動用圧縮機は順調。運転データを図3に示した。また, 供給ガス中の酸素濃度は平均2ppmであった。

(2) 諸条件および測定結果

条件と結果を表6に示した。なお付着したポリマーの分子量は, 反応器壁上部で 7.7×10^4 , 下部が 9.4×10^4 であった。また, 全収量は470gであった。

(3) ポリマーの付着

反応器上端より18cmのところから出口にかけて, 厚さ1mm以下のポリマーが均一に付着。媒体で濡れている間は, はがれやすい。付着量は7g, 全収量に対する割合は1.5%である。

3.3 PCW-3の運転 1967年9月5日

3.3.1 目的 前回に同じ

3.3.2 運転方法

ガスの循環を行なうメイクアップ圧縮機が不調となるため, ガスの循環はしない。条件を表7に示した。

3.3.2 運転結果

(1) 運転経過

15時02分に照射開始したが、媒体供給ポンプ故障のため16時26分に中断。修理して17時15分に照射を再開した。20時10分、再び媒体供給ポンプが故障。20時30分で実験を中止した。運転データは図4に示した。供給ガス中の酸素濃度は平均5 ppm。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表8に示した。分子量、MIともにポリマーの取出し場所によって異なり、減圧パイプの前では各々、 6.5×10^4 、 $1.57 \text{ g}/10 \text{ min}$ (HLMI)であり、減圧パイプを出たものは、 5.3×10^4 、 $3.38 \text{ g}/10 \text{ min}$ (HLMI)である。また、全収量は390 gである。

(3) ポリマーの付着

反応器壁への付着は極めて少なく、回収不可能な程度であった。

3.4 PCW-4の運転

1967年9月21～22日

3.4.1 目的

気液混相重合プロセスを順調に作動させる。

3.4.2 運転方法

ガスの循環は行なわない。高圧分離器の液面は、東芝製TR容量計で測定し、容量変化から判断する。条件を表9に示した。

3.4.3 運転結果

(1) 運転経過

21日16時10分の照射開始から22日4時までの間に、頻りに媒体供給ポンプが故障し、実験は数回中断した。以降、順調に進み14時30分に照射を終了した。供給ガス中の酸素濃度は0 ppmであった。運転データを図5に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表10に示した。全収量は約260 gであるが、フラッシュタンクから取出した量は155 gである。MIは標準荷重で $0.173 \text{ g}/10 \text{ min}$ である。

(3) ポリマーの付着

反応器壁への付着量は1 g程度であり、手で容易に取除くことができた。しかしながら、反応器フランジ面には約100 gの多量のポリマーが付着した。付着したポリマーの分子量は、反応器壁が 4×10^4 、フランジ面が $10 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ である。

3.4.4 考察

今回の運転は機器のトラブルで数回中断したものの、運転時間は20時間に達した。しかし、ポリマー収量は前回の運転に比べ、少なかった。この原因として酸素の混入が考えられるが、エチレンガスの分析では0 ppmであった。したがって、媒体供給ポンプの故障の際にパイプを取外して修理を行なったが、この時に多量の酸素が混入したものと思われる。また、フランジ面への付着は、フランジ面を媒体で漏らすことにより、反応器壁と同程度の付着量におさえることができるはずである。

3.5 PCW-5の運転

1967年10月18~19日

3.5.1 目的

- (1) エチレンガスの供給量を一定に保つ。
- (2) 高圧分離器内の液面を低く保ち、ポリマーの取出しをスムーズにする。

3.5.2 運転方法

- (1) 実験条件は表11に運転計画として示した。
- (2) 装置および機器の操作

未反応ガスを循環させないために、高圧分離器の循環パイプにメクラを入れる。反応圧力はPCV-1のコントロールバルブで一定にし、一次圧は $20 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ にする。高圧分離器内の液面は、減圧パイプ入口のコントロールバルブで最低液面に保つ。媒体供給ポンプの吐出量は一定にする。反応器ジャケットには冷却水を流さず、反応器内に供給した媒体により反応熱の除去を行なう程度とする。

3.5.3 運転結果

(1) 運転経過

気温が低かったため減圧パイプ、バルブ部が凍結し、流通不能となった。したがって18日の運転は中止した。19日の運転では、ボイラーをたいて高圧分離器をあたたため、減圧パイプの凍結を防いだ。照射開始は10時53分、終了は18時53分であった。機器関係は順調に作動したが運転の後半になって、フラッシュタンク内のフィルターが目づまりを生じ、加圧口過になったため、フィルターを支えている金あみが変形した。また高圧分離器の液面を低く保つためのバルブコントロールは、依然として困難であった。運転データは図6に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表12に示した。全収量は770g、付着したポリマーを除くと650gである。

(3) ポリマーの付着

付着量は反応器壁が24g、フランジ面が105gであり、付着したポリマーの分子量は、いずれも大きく、反応器壁では 12.6×10^4 、フランジ面のポリマーは溶媒に不溶である。

3.6 PCW-6の運転

1967年11月9日

3.6.1 目的

(1) PCW-5に続き、エチレンガスの供給量を一定にする。また高圧分離器の液面を低く保つ。

(2) 濡液(媒体)の組成を変えて、収量および付着への影響を調べる。

3.6.2 運転方法

- (1) 実験条件は表13に予定を示した。
- (2) 装置および機器の操作

PCW-5と、ほとんど同じであるが、反応圧力は減圧パイプ前のバルブで調節し、圧縮機の吸入側はPCV-2で $20 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に保つ。したがってPCV-1は使用しない。反応熱の除却は媒体で行なう。

3.6.3 運転結果

(1) 運転経過

11時42分、照射開始。機器関係は順調。高圧分離器の液量は0~3.4ℓ程度で、容量計の値は平均770μFであった。フラッシュタンクA、Bともにフィルターが破損した。照射終了は19時30分。この間の運転データは図7に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表14に示した。全収量は870gである。

(3) ポリマーの付着

フランジ面に180g、反応器壁へ2gのポリマーが付着した。

3.7 PCW-7の運転

1967年11月22日

3.7.1 目的

攪拌機の設置により、反応器フランジ部への付着の影響を調べる。

3.7.2 運転方法

(1) 実験条件は表15に示した。

(2) 装置および機器の操作はPCW-6に同じ。

3.7.3 運転結果

(1) 運転経過

13時12分、照射開始。21時ごろ、減圧パイプがつまり気味になった。運転データは図8に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表16に示した。全収量は543g。分子量は、フラッシュタンクのポリマーが 4.5×10^4 、高圧分離器から取出したポリマーは 8.0×10^4 である。

(3) ポリマーの付着

フランジ面に126g、反応器壁に13g、ポリマーが付着した。フランジ面の付着ポリマーは、厚さ5cmでスポンジ状である。かくはん羽根には部分的に付着がある。また、反応器下部の塊りはフランジ面のポリマーが落ちたものと思われる。分子量は、反応器壁が 1.1×10^4 ~ 1.4×10^4 、フランジ面が 3.8×10^4 である。

3.8 PCW-8の運転

1967年11月30日

3.8.1 目的

第3ブタノール濃度60wt%の媒体による付着への影響を見る。

3.8.2 運転方法

(1) 実験条件を表17の運転計画に示した。

(2) 装置および機器の操作はPCW-7に同じ。

3.8.3 運転結果

(1) 運転経過

12時10分、照射開始。エチレンガス流量は前回の運転よりも低下。反応圧力のコントロー

ルは順調，濡液の分配は，反応器壁が65%，かくはん機の軸に35%とした。運転データは図9に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表18に示した。全収量は57.5g。

(3) ポリマーの付着

濡液を軸に多く流したので，フランジ面，かくはん軸には付着していない。金メッキを施した，かくはん羽根には手ではらえば落ちる程度に付着。反応器壁には厚さ0.5mmで一様に付着している。付着量は20g。

3.9 PCW-9の運転

1967年12月6日

3.9.1 目的

- (1) 第3ブタノール濃度40wt%の媒体による付着への影響
- (2) かくはん羽根の材質による付着への影響

3.9.2 運転方法

- (1) 実験条件を表19の運転計画に示した。
- (2) 装置および機器の操作はPCW-8と同様。

3.9.3 運転結果

(1) 運転経過

12時24分，照射開始。媒体供給ポンプの吐出側パッキンが破損したため，20分間停止した。この間，減速は反応器から速さけた。結局，媒体供給ポンプは片肺の能力が低下し，供給量は35ℓ/hrになった。反応圧力のコントロールは順調。^{*} 濡液の分配は，反応器壁が75%，かきとり軸には25%とした。運転データは図10に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表20に示した。全収量は79.0g。

(3) ポリマーの付着

フランジ面には付着なし。金メッキのかくはん羽根にも付着なし。ハウロウびき羽根と銀メッキ羽根には，0.2~0.3mmの厚さで一様に付着。反応器壁面は0.0017g/cm²程度である。

3.9.4 考察

PCW-7~9まで媒体中の第3ブタノール濃度と付着量との関係を調べたが，付着量と全収量との割合，すなわち付着率は次のようになる。第3ブタノール濃度26wt%のときが付着率26%，57wt%，40wt%の場合が各々3.5%，0.5%である。このことから，付着量をおさえるには第3ブタノール濃度40wt%の媒体を濡液に使用することが望ましい。また材質については，かくはん羽根への付着量の観察から，金メッキが一番すぐれている。

3.10 PCW-10の運転

1967年12月14~15日

3.10.1 目的

- (1) 長時間の安定な運転状態を維持する。

* この項から反応圧力の制御がうまく行なわれて，安定した運転ができるようになった。反応圧力制御の経緯をAppendixに示した。

(2) 長時間運転による反応器内のポリマー付着状況

3.10.2 運転方法

(1) 実験条件を表21の運転計画に示した。

(2) 装置および機器の操作

低圧配管は2回、高圧配管は4回置換してから、酸素分析計にて酸素分析。始動用圧縮機、メイクアップ圧縮機で $15\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで昇圧。それ以上は、媒体供給ポンプで液を送入しながらメイクアップ圧縮機だけで $400\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ まで昇圧する。次に高圧分離器内の液面を一定に保ちながら、減圧パイプ前のバルブで反応圧力を調整する。

(3) 人員は2直2交代で1班7名。

3.10.3 運転結果

(1) 運転経過

昇圧時、メイクアップ圧縮機が運転不調のため、油圧部のガス抜を行なった。また、反応器フランジ部よりガスもれ、増締した。媒体供給ポンプと反応器間のパイプが液凝縮のため閉塞。液およびガスを抜いて貫通。減圧パイプも同様に閉塞したのでスチームで温めた。線源架台の非常用動作に異常あり、整備した。昇圧後、高圧分離器内の液面コントロールに失敗。液面がほとんど無い状態で21時30分、照射を開始した。照射開始後4時間ごろから、かきとり機の回転メータが作動しなくなった。駆動モータは正常に動いていたが、反応器内部では、かきとり機が停止したものと思われる。また、照射開始後3時間で減圧パイプを出た液中に、肉眼で確認される程度のポリマーが存在したが、以降ほとんどポリマーの入った液は確認できなかった。この原因を調べるため、エチレンガスと媒体を100ccのオートクレーブに充填し、他照射室で照射反応させたところ、ポリマーを得る事ができた。このことからエチレンガスおよび媒体中には反応を禁止するような物質は存在せず、したがって反応器内ではポリマーが生成しているにもかかわらずそれが器内に付着、閉塞したために取出し液中にポリマーがでてこなくなったと判断した。したがって、照射開始後約20時間で照射を終了した。この間の運転データは図11に示した。

(2) 諸条件と測定結果

反応器内のどの部分のポリマーもテトラリン(130℃)に不溶である。収量は2636g。

(3) ポリマーの付着

生成したポリマーは全て、反応器内に固着している。ポリマーの形態は、固い塊状と固くサラサラした粉末の2種類があり、反応器内に共存している。この様子を図12に示した。

3.10.4 考察

今回の実験は、生成したポリマーを取出せずに終了してしまったが、反応器の付着状況から次のようなことが考えられる。フランジ面およびかくはん羽根への濡液が少ないため、ポリマーの付着が生じる。付着が進み、それによって反応器壁面の濡液の層が形成できなくなる。反応器壁からも付着が進行し、かくはん羽根の付着ポリマーと接触するようになる。そのため、かくはん機への負荷が大きくなり、回転不能になる。また、かくはん機が停止するまでに、接触により削り取られたポリマーは反応器出口付近に集り、ブリッジングを起す。さらに濡液の通路も限定され、付着防止の役目を果たさなくなる。以後、照射終了までこの状態が続き、生成

したポリマーは反応器内にトラップされたものと考えられる。

3.1.1 PCW-11の運転 1967年12月18～19日

3.1.1.1 目的

- (1) 長時間運転
- (2) PCW-10で、反応器中にポリマー閉塞があったので、その原因を究明する。

3.1.1.2 運転方法

運転方法は、すべてPCW-10と同じに行なう。

3.1.1.3 運転結果

(1) 運転経過

昇圧後、高圧分離器の液面を10ℓ前後に保ちながら18日12時、線源を上げ照射を開始。開始後21時間ごろ、媒体タンクの液が空になり、媒体供給ポンプは空運転となる。一時、線源を移動し、媒体の供給を始めてから再び照射開始。24時間目ごろになってサンプリング液中のポリマー濃度が急に低下し、時間とともに減少していった。27時間後には媒体タンク中の液と、反応後、減圧パイプから出てくる液に差が無く、反応が進んでないか、もしくはポリマーの付着が進んでいると思われた。さらに、エチレンポンプが空になったため30時間の運転で終了した。運転データは図13に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表23に示した。収量は、ポリマー濃度と液の流出量から、約1250gと推定される。

(3) ポリマーの付着

反応器壁には上端から20cmまで付着なし。他の部分は2～7mm程度の厚さに付着。

3.1.2 PCW-12-1の運転 1968年1月29日

3.1.2.1 目的

反応器壁面の付着ポリマーを機械的にかき取る。

3.1.2.2 運転方法

- (1) 実験条件は予定を表24に示した。
- (2) 装置および機器の操作

昇圧後、媒体供給ポンプで媒体を10ℓ、高圧分離器へ圧入する。その他はPCW-11と同様。

3.1.2.3 運転結果

(1) 運転経過

媒体の送入量と取出し量のバランスをとった後、かくはん機を125rpmに設定した。照射開始直後、かくはん機が停止したため運転を中止した。媒体およびエチレンガスを放出し、反応器フランジを取はずした。反応器底部には、ポリマーとエチレン水和物の分解により生成したと思われる白色固体が観察できた。

- (2) 条件と結果を表25に示した。

3.1.3 PCW-12-2の運転 1968年1月31日

3.1.3.1 目的

反応器壁面の付着ポリマーを機械的にかき取る。

3.1.3.2 運転方法

(1) 実験条件は表24に示した。かきとり羽根の回転数以外は、PCW-12-1と同様である。

(2) 装置および機器操作はPCW-12-1と同様。

3.1.3.3 運転結果

(1) 運転経過

メイクアップ圧縮機と媒体供給ポンプの送水量と取出し量のバランスを取った後、照射を開始。25分後にかくはん機が停止した。照射を中断し、圧力を $80 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ にまで下げた。しかし、かくはん機は回復しないので、停止したまま昇圧し、13時58分、照射を再開した。15時、サンプリングでポリマーを確認した。15時から反応器入口の圧力と減圧パイプ前の圧力に差が生じ、10分後には差圧が $100 \sim 150 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ にまでなった。16時、実験を中止した。運転データは図14に示した。

(2) 条件と結果を表25に示した。

(3) ポリマーの付着

写真1に示すように反応器中にポリマーとエチレン水和物の分解により生成した氷状物質がぎっしりと詰っていた。これが差圧の生じた原因と思われる。この白色固体の温度は約 -25°C である。

3.1.3.4 考察

液温および反応器内温度が 20°C 以下に下がると、エチレン水和物とポリマーの混合物と思われる白色固体が反応器を閉塞し、また攪拌機を停止させ、運転不可能となることがわかった。このため、以後の実験では加温して 30°C 以上で反応させなければならない。

3.1.4 PCW-13の運転 1968年2月13日

3.1.4.1 目的

銅板および金網への付着量を調べる。

3.1.4.2 運転方法

(1) 実験条件は表26に示した。

(2) 装置および機器の操作

反応器内には、図15に示したスリーブを取付ける。エチレン水和物の生成を防ぐために反応器、媒体の温度を上げる。反応器はジャケットに 50°C 前後の温水を通す。媒体はタンクをスチームで 20°C 前後に加熱する。

3.1.4.3 運転結果

(1) 運転経過

12時30分、照射開始。16時40分、断水のため20分間中断した。高圧分離器液面は平均して $16 \sim 18 \text{ g}$ 程度であった。全般を通じて、運転は定常に保つことができた。21時照射を終了。運転データは図16に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表 27 に示した。全収量は 27.0 g である。

(3) ポリマーの付着

反応器壁に取付けた銅板製スリーブへの付着は、上端から 2.3 cm のところから始まり、その厚さは非常に薄い。下部のテーパ部分には付着なし。フランジ面に取付けた金網には中心部分に付着はなく、端の部分に付着がみられた。これは液量が少なく、十分に端の方までいきわたらなかったものと思われる。銅板製スリーブへの付着状況を写真 2 に示した。

3.1.4.4 考察

今回の実験に用いた銅板製スリーブおよびステンレス製金網に対するポリマーの付着量は極めて少なかったが、この結果が材質、形状によるものか、濡液の効果なのかは明白でない。

3.1.5 PCW-14 の運転 1968年2月21日

3.1.5.1 目的

銅板製スリーブと焼結金属への付着量を調べる。

3.1.5.2 運転方法

(1) 実験条件を表 28 に示した。

(2) 装置および機器の操作

反応器壁へテーパ付の銅板製スリーブを、またフランジ面には 20 μ の焼結金属板をそれぞれ取付ける。反応器および媒体は、前回の運転と同様、加温してエチレン水和物の生成を防ぐ。

3.1.5.3 運転結果

(1) 運転経過

始動用圧縮機とメイクアップ圧縮機の不調で高圧分離器の液面が上昇したため、1時間40分中断した。全波を通じて系が不安定であった。運転データを図 17 に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表 29 に示した。全収量は 13.5 g である。

(3) ポリマーの付着

銅板製スリーブには厚さ 1.5 mm に一様に付着。付着状況を写真 3 に示した。フランジ面に取付けた焼結金属板には付着なし。

3.1.5.4 考察

銅板製スリーブへのポリマーの付着量は前回の運転結果に比べ、かなり多かった。今回の実験に使用したスリーブはテーパ部分を長くとり、濡液による膜の厚さを増したわけであるが、この効果は無かったものと思われる。したがって、ポリマーの付着は気相で重合したポリマーが濡液膜を通して反応器壁に付着するのではなく、濡液に溶解したエチレンガスが重合し、付着するものと考えられる。

3.1.6 PCW-15 の運転 1968年2月28日

3.1.6.1 目的

銅板製スリーブを取付けず、反応器壁面への付着をみる。

3.16.2 運転方法は表30に条件を示した。

3.16.3 運転結果—図18と表31に示した。

ポリマーは回収できない程、少量であった。したがって、写真4に示したように、付着量も極めて少なかった。

3.16.4 考察

ポリマー収量が少ないのは酸素が混入したためと思われる。酸素の進入路としては ①媒体の供給系 ②始動用圧縮機の起動時の吸入側、が考えられる。これらをチェックするため、液および反応後のガス中の酸素を定量する必要がある。

3.17 PCW-16の運転

1968年3月14～15日

3.17.1 目的

- (1) 反応器壁への付着ポリマーをかきとる。
- (2) 反応停止の問題の究明・・・特に酸素の影響

3.17.2 運転方法

- (1) 実験条件を表32に示した。
- (2) 装置および機器の操作

かくはん機軸にテフロン、カーボン入りのポリエチレン、ポリプロピレン製のかきとり羽根を取付ける。反応器へは銅製スリーブを挿入する。焼結金属板はフランジ面に取付ける。他は前回と同様。

3.17.3 運転結果

(1) 運転経過

メイクアップ圧縮機が故障のため、始動用圧縮機でエチレンガスの供給を行なった。照射開始後2時間30分、圧縮機のダイヤフラムから油がもれたため、照射を中断してダイヤフラムを交換した。ガス送入量は圧縮機一次圧の調節(3～6 kg/cm²・G)で、また反応圧力は減圧パイプ前のバルブとコントロール・バルブの連動により一定に保つことができた。一方、ポリマーの回収系ではフラッシュタンクのフィルターをポリマーが通過してしまい、充分なる過が行なわれなかった。そのためフラッシュタンク内の媒体からは、蒸留によってポリマーを回収した。運転中止2時間前に、脱酸素剤Oxynon-Mを溶媒タンクに入れたが、その後ポリマーはほとんど生成しなくなった。運転データを図19に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表33に示した。全収量は4.67gである。

(3) ポリマーの付着

フランジ面に取付けた焼結金属板への付着はほとんどない。かきとりの効果はポリエチレン羽根が比較的良好である。羽根自体への付着量はテフロンが一番少ない。かくはん機軸への付着は厚さ2mm程度。銅製スリーブには0.2mm程度で、かきとられた部分以外は一様に付着。付着状況を写真5に示した。

3.17.4 考察

テフロン製のかきとり羽根は厚さの異なるものを2種類使用したが、かきとり効果は厚い羽

根の方が優れていた。このことから、かきとりの効果は機械的条件によって左右されるものと思われる。

3.18 PCW-17の運転 1968年3月27～28日

3.18.1 目的

- (1) 脱酸素剤の効果 (Na_2SO_3 , CuSO_4)
- (2) かきとり羽根の材質および形状
- (3) 蒸留によるスラリーの後処理

3.18.2 運転方法

(1) 実験条件は予定を表34に示した。脱酸素剤は亜硫酸ナトリウムを $50\text{g}/200\text{l}$ 、硫酸銅を $0.035\text{g}/200\text{l}$ の濃度で用いる。

(2) 装置および機器の操作

かきとり羽根はPCW-16で最もかきとり効果のあったカーボン入りのポリエチレンを取付ける。焼結金槌および銅製スリーブはPCW-16と同様。

3.18.3 運転結果

(1) 運転経過

圧縮機はメイクアップ圧縮機が故障のため、始動用圧縮機のみを使用した。ガスの供給量は、圧縮機の一次圧 ($5\sim 8\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$) で調節した。反応圧力は前回と同様、コントロール・バルブにより順調に行なわれた。ポリマーの取出しも順調であったが、エチレンガス欠乏のため、照射を中止した。運転データは図20に示した。

(2) 諸条件と測定結果

条件と結果を表35に示した。収量は約 350g である。

(3) ポリマーの付着

銅製スリーブの壁面には、かきとられた部分を除いて厚さ 0.2mm 程度に全面的に付着。かきとり跡の状態から判断すると、かくはん機軸は偏心していたと思われる。写真6にポリマーの付着状況を示した。

3.19 PCW-18の運転 1968年4月16～17日

3.19.1 目的

- (1) 亜硫酸ナトリウム添加効果の確認
- (2) バネ式かきとり羽根の試験
- (3) スラリー後処理系の試運転

3.19.2 運転方法

(1) 実験条件は表36に予定を示した。

(2) 装置および機器の操作

今回はスリーブの材質を銅からステンレスに替えて取付ける。かきとり羽根は弾性のある磷青銅を材料にしてバネ状のものを作り、スリーブ壁面との接触を良好にする。スラリーの後処理系を図21に示した。

3.19.3 運転結果

(1) 運転経過

ポリマーの回収は、スラリーを蒸留、ろ過して行った。その他はPCW-17と同様。運転データを図22に示した。

(2) 諸条件と測定結果は表37に示した。

(3) ポリマーの付着

かきとり羽根と接触しているスリーブ面は付着なし。他の部分は厚さ8~15mmに付着。また、かきとり機にも多量の付着が見られる。付着状況を写真7に示した。

3.19.4 考察

今回は、配管のつまりやスリーブの押えのゆるみ等のため、漏液の供給が充分でなかったものと思われる。したがって付着量は多かった。しかしながら、機械的なかきとり方法によって付着ポリマーを除く事が可能になった。残された問題は、かきとり機自身に付着したポリマーの除去方法である。

3.20 PCW-19の運転

1968年5月23~24日

3.20.1 目的

- (1) 反応器壁へ付着したポリマーの掻取方法の検討
- (2) 媒体中の溶存酸素チェック
- (3) 高圧ガス系の循環

3.20.2 運転方法

- (1) 実験条件を表38に示した。
- (2) 装置および機器の操作

反応器内にはステンレス製スリーブを挿入し、フランジ面には焼結金属板を取付ける。かきとり羽根は、燐青銅で作った巾15mmのラセン状バネを用いる。

高圧分離器の液ガス入口ノズルを改造し、従来よりも液とガスの分離をしやすいとする。溶存酸素の分析は東芝ベックマン製プロセス用溶存酸素分析装置778型を用い、媒体タンク出口に検出部を取付ける。ガス中の酸素分析は、検出端を低圧分離器のところから供給側へ変更。スラリーは蒸留器で第3ボタンールを回収した後、フィルターでポリマーを分離する。分離したポリマーは水洗し、さらにアセトンで処理した後、真空加熱乾燥を行なう。

3.20.3 運転結果

(1) 運転経過

最初はガス循環を行わず、前回と同じ方法をとった。400kg/cm²・Gに昇圧後、約1時間半で高圧分離器液面が非常に高くなったので、媒体供給ポンプの吐出量を減らすとともに、反応圧力を180kg/cm²・Gまで落し、約1時間、液面の低下につとめた。以後、始動用圧縮機でガスを供給し、流量を調整しながら続行した。ポリマー濃度は上記トラブル後、約6時間で安定し、0.65g/lの濃度となった。媒体中の酸素濃度は絶対値を示すことができなかったが、タンク切換え時に酸素濃度の増加が認められた。蒸留装置は、あいかわらず液面コントロールと加熱量のコントロールがうまくいかなかった。運転データを図23に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表39に示した。全収量は530g、粉末として得られたのは500gである。

(3) ポリマーの付着

ラセン状バネ式掻取羽根とスリーブ面との間にポリマーが2箇所かみ込み、その部分のスリーブ面はスジ状にきれいになっている。それ以外の面は非常に薄く付着している。このポリマーは軟かく、羽根にポリマーがかみ込んだ後、付着したものと思われる。

ラセン状掻取羽根の上面は付着が少なく、下面では厚いところで5mm程度の付着がある。

スリーブ押えとフランジ面との間にはポリマーが密に付着しているが、焼結金属への付着は全く見られない。ポリマーの付着状況を写真8に示した。

3.20.4 考察

今回の運転では供給ガス量が非常に多く、出口側の測定では $10\text{Nm}^3/\text{hr}$ 以上(供給側は操作ミスのため不明)となった。これは、高圧分離器内の入口ノズル改良にもかかわらず、媒体中に含まれるガスが多かったためと思われる。

ポリマーの付着量は今までの運転に比べ非常に少ない。機械的なポリマーの掻取りと濡液の効果により、ポリマーの付着を少なくすることができる。

3.21 PCW-20の運転

1968年6月3～4日

3.21.1 目的

反応器へのポリマーの付着を防止するため濡液を増加してその効果をみる。

3.21.2 運転方法

(1) 実験条件は表40に予定を示した。

(2) 装置および機器の操作

銅製スリーブを改造し、一個所だけ濡液膜が厚くなるようにセキを設ける。高圧分離器液面測定用容量計は、TFE-HFP共重合体製のライニング・チューブ損傷のため、ポリエチレン・チューブを用いる。

3.21.3 運転結果

(1) 運転経過

照射開始後2時間でポリマーの確認できず。このときエチレンガス中の酸素濃度は約60ppmであった。そこでエチレンポンペを切換えてみたところ、酸素濃度は低下し始め、35分後には4ppmにまで下った。さらに40分経過してポリマーが確認できた。

媒体中の第3ブタノール濃度は最初37wt%であったため、一時、48wt%のものを供給し、最終的には40wt%で一定になった。高圧分離器液面は容量計の指示では、ほぼ安定。出口ガス量はPCW-19に比べてやや少ない。

蒸留装置は順調に運転でき、トップからの液量は約36ℓ/hrであり、液温86.5℃、蒸気温度83～84℃、内圧 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{G}$ であった。

高圧ガス系の循環は行わず、ガスの供給には始動用圧縮機を使用した。運転データを図24に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表41に示した。全収量は約445gである。

(3) ポリマーの付着

スリーブ面に設けたセキ内は上縁より15cmまでは全く付着していないが、それより下方では薄く均一に付着。セキ以外の部分ではセキに近いほど厚く、7~8mmある。

掻取機軸には多量の付着がみられるが、フランジ面および焼結金属部は薄い付着である。付着状況を写真9に示した。

3.2.2 PCW-21の運転

1968年6月18日

3.2.2.1 目的

反応器へのポリマーの付着を焼結金属からのシミ出しにより防止する。

3.2.2.2 運転方法

(1) 実験条件を表4.2に示した。

(2) 装置および機器の操作

銅製スリーブは上下に切離し、その間に焼結金属(5 μ)を入れ、外側から媒体をしみ出させるようにする。

透視型のオートクレーブを減圧パイプ前に設置し、高圧下での流体とポリマーの挙動を観察する。

(3) 運転人員は6名1班

3.2.2.3 運転結果

(1) 運転経過

高圧分離器液面は順調。照射開始3時間後、反応器上部と下部の温度に差が生じたが、原因は不明である。また、媒体をタンクへ移動させた際に酸素分析計が故障。しかし、スラリー中のポリマー濃度は変化せず。流出ガス量はPCW-20よりも多い目であった。

エチレンガス中の酸素濃度は分析計の指示で約15ppm。ただ、ポンベ切換後に減少することから、ポンベ圧が下ると酸素濃度が増加するものと思われる。運転データを図2.5に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表4.3に示した。粉末状ポリエチレンの収量は480gである。

(3) ポリマーの付着

スリーブの焼結金属部分には、厚さ約3mmのポリマーが付着。しかし、焼結金属面と付着ポリマーの間には溝液が流れていた形跡があり、ポリマーは簡単にはがす事ができる。

焼結金属部より上のスリーブ面には、上端から付着が続き、焼結金属のすぐ上が最も厚く2~3mmある。焼結金属部より下のスリーブ面では、焼結金属との境が一番厚く(3mm程度)下にいくほど少なくなる。

一方、フランジ面には液量が多かったせい、焼結金属面には全く付着が見られな

3.2.3 PCW-22の運転

1968年7月5日

3.2.3.1 目的

反応器へのポリマーの付着を(水+界面活性剤+塩化ナトリウム)の混合液の注入により、防止する。

3.2.3.2 運転方法

(1) 実験条件は表44に予定を示した。界面活性剤としてラウリルアルコールを100 ppm、塩化ナトリウムは 10^{-2} mol/lの濃度でそれぞれ使用した。

(2) 装置および機器の操作

スリーブはステンレス製のものを反応器内に取付ける。フランジ面はPCW-21と同様。スラリーは蒸留系に入れず、以前の通り2つのフラッシュタンクで口過し、ポリマーを分離する。上の媒体タンクに酸素分析計の検出部を取付ける。媒体の送分量は媒体タンクの液面の低下を測定し、流量を算出する。

3.2.3.3 運転結果

(1) 運転経過

運転は順調に進んだが、取出したポリマー量が非常に少なく、したがってフラッシュ・タンク内の口布は交換する必要がなかった。

低圧分離器での流出液量の測定は、ポリマーが液面計にたまってしまい、測定できなくなったため、送分量だけを測定した。また、低圧分離器で分離されたガスは、冷却器を通り別の分離器でもう一度、液と分離されているが、この分離器には多量の液が補集された。

上の媒体タンク中の溶存酸素は、分析計に現われた限りでは、ゆっくりと減少している。ただし、バブリングガス量を多くすると急激に酸素濃度が下ることから、検出端周囲の媒体のかきまぜが測定に影響しているものと思われる。下の媒体タンクの酸素濃度は約1 ppmで、バブリング用の窒素ポンプやバブリングガス量を変えてもこの値はほとんど一定であった。ただ、上のタンクから媒体を移動させた時、わずかに高くなった。

運転データを図26に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表45に示した。全収量は673 gである。

(3) ポリマーの付着

ステンレス製スリーブには上縁より150mmの間に十数本の液が流れた溝が並び、その溝は完全に金属面が出ている。溝の周辺部は非常にうすい付着があるが、指頭で簡単にはがすことができる。溝と溝の中間部はかなり厚く付着している。

スリーブの上縁より150~520mmの間では、うすい付着層の上に顆粒状(直径0.2~0.3mm)ポリマーが軽く付着している。この部分の厚さは不定で孔が多く、濡液は自由に流れ得る。

スリーブの上縁から520mm以上の部分には、上述の顆粒状ポリマーの集合した塊によって、一見閉塞されているように見えるが、大小の孔が多数存在し、液の通路となっている。これらの顆粒状ポリマーは液に濡れず、スリーブ壁面から簡単にはがれ、その界面付近には濡液が見られる。

フランジ面の焼結金属部分には、つらら状にポリマーが付着しているが、焼結金属面からの濡液が流れるための孔が沢山ある。このポリマーはスリーブ上縁部と同質の粘着性ポリマーで、金属面への付着力は弱い。これらの付着状況を写真10に示した。

高圧分離器内の付着は無いが、底部に残留ポリマーがあり、その形状は反応器下部にある顆粒状ポリマーの塊と同じものである。

3.2.3.4 考察

今回の実験で得られたポリマーの形状は、第3ブタノール水溶液を媒体とした系で生成したポリマーとかなり異なり、後処理の後も微粉末にはならない。さらにこの顆粒状ポリマーは反応器等の出口において、ブリッシングを起しやすい。したがって、この実験で用いた媒体（水＋界面活性剤＋塩化ナトリウム）系では、微粉末ポリエチレンが得られず、またポリマーの連続取出しも困難であり、本実験の目的であった付着防止の効果も期待できない。ただ、今回はスリーブ壁面およびポリマーに対する媒体の濡れが不充分であったので、この点について確認する必要がある。

3.2.4 PCW-23の運転 1968年7月18日

3.2.4.1 目的

反応器へのポリマーの付着を（水＋界面活性剤＋塩化ナトリウム）の混合液の注入により、防止する。PCW-22では、ポリマーに対する濡れが充分でなかったため、これを改善する。

3.2.4.2 運転方法

(1) 実験条件を表4.6に示した。界面活性剤（ラビゾールB-80）は0.25～0.3wt%，塩化ナトリウムは600ppmの濃度で用いる。

(2) 装置および機器の操作

スリーブ壁面の濡れを良くするため、スリーブ上縁にガーゼを巻く。常圧下での濡れ試験の結果は良好である。

PCW-22での経験から、界面活性剤の入っている液をバブリングすると泡立ってしまうので、今回は上の媒体タンクで塩化ナトリウムを溶かしてバブリングを行ない、窒素雰囲気中で下のタンクに落す。そこで界面活性剤を加え、バブリングはしない。

3.2.4.3 運転結果

(1) 運転経過

PCW-22とほとんど変わらず、運転データを図2.7に示した。

(2) 諸条件と測定結果

ポリマーの生成は確認できなかった。条件を表4.7に示した。

(3) ポリマーの付着

ステンレス製スリーブ壁面への付着はみられない。壁面が乾くと白い粉状のものが薄く付いているが、ポリマーとは異なった感じであり、界面活性剤が残ったものと推定される。

フランジ面の焼結金属部には、やっと確認できる程度のポリマーがある。他の部分は付着なし。

3.2.4.4 考察

ポリマーが生成しなかった原因として、界面活性剤ラビゾールB-80の製品は溶剤に溶かしてあり、この溶剤が反応を停止させていたものと思われる。

3.2.5 PCW-24の運転 1968年7月26日

3.2.5.1 目的

(1) 反応器壁へのポリマー付着を防止するため、スラリーを再循環させる。

(2) スラリーを再循環させた場合の問題点

3.2.5.2 運転方法

(1) 実験条件を表48に示した。

(2) 装置および機器の操作

最初、 $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ までエチレンガスを昇圧し、それから媒体を注入する。 $400 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に昇圧後、新規に購入した媒体供給ポンプ(容量 300 l/hr)で媒体の再循環を行なう。

反応器へステンレス製スリーブを取付ける。フランジ面には焼結金窩を用い、フランジ面のすき間にポリマーが、つまることを考慮してパッキンは取外す。

3.2.5.3 運転結果

(1) 運転経過

媒体は 36 l を注入する予定であったが、圧力の上昇が早く、実際は 20 l 程度しか入らなかった。

反応圧力の低下した分だけ、メイクアップ圧縮機でエチレンを供給し、コントロールは圧縮機のバイパスで行なった。

再循環しているスラリーをサンプリングして比重を測定した結果、スラリー中の第3ブタノール濃度は約 $15 \text{ wt}\%$ であった。ただし、スラリー中には溶解したエチレンや、ポリマーが含まれているため、正確な値ではない。また、スラリー中のポリマー濃度は最後まで増加せず、したがって、ポリマー濃度を下げるためにフレッシュな媒体を供給する必要はなかった。運転データを図28に示した。

(2) 諸条件と測定結果は表49に示した。全収量は 706 g で、ほとんどが反応器および高圧分離器内に残されていたポリマーである。

(3) ポリマーの付着

反応器内には、ぎっしりとポリマーが充填されているが、ポリマーの回収は容易で、付着と語りよりも下方から推積してきた感が強い。しかし、中心部のポリマーはフランジ面から成長してきたものと思われる。

3.2.6 PCW-25の運転

1968年7月30日

3.2.6.1 目的

(1) 反応器内のポリマーの付着をスラリーの循環により防止する。今回は特に、フランジ面からの付着ポリマーの成長を防止する。

(2) 取出スラリー中のポリマー濃度を上昇させる。

3.2.6.2 運転方法

(1) 実験条件を表50に示した。

(2) 装置および機器の操作

反応器内にステンレス製スリーブを取付ける。フランジ面には液溜めを設け、フランジ面が常に濡れているようにする。反応圧力はメイクアップ圧縮機のバイパスでコントロールする。

3.2.6.3 運転結果

(1) 運転経過

最初の媒体は、エチレンで昇圧する前に注入した。スラリー中のポリマー濃度は前回よりも低かった。運転データを図 29 に示した。

(2) 諸条件および測定結果を表 5 1 に示した。

(3) ポリマーの付着

前回と同様、反応器内にポリマーがぎっしりと詰まり、上部には大きな空洞が見られ、ここを媒体が通っていたものと思われる。付着状況を図 3 0 に示した。

3.2.7 PCW-26 の運転

1968年8月9日

3.2.7.1 目的

フランジ面の付着を防止する。

3.2.7.2 運転方法

(1) 実験条件を表 5 2 に示した。

(2) 装置および機器の操作

フランジ面にフローガイドを設け、フランジ面を媒体が流れやすくする。さらに媒体は全部フランジ面の中央部から供給する。反応器壁にはステンレス製スリーブを取付ける。

循環液の状態を観察するため、媒体の循環系に透視型のオートクレーブを組込む。

3.2.7.3 運転結果

(1) 運転経過

照射開始後 4 時間半、循環用媒体ポンプのバルブの作動が不調になった。この時、透視型のオートクレーブでは、液の流れが時々止ってしまう様子が観察された。そこで照射を中断し、高圧分離器内の液を新しい媒体と入れ換えた後、照射を再開した。再開後のスラリー中のポリマー濃度は、少しずつ時間とともに増加した。なお、運転データを図 3 1 に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表 5 3 に示した。

(3) ポリマーの付着

スリーブ壁面には 1 mm 程の厚さに一様に付着。濡れている状態でのポリマーの付着力はかなり弱く、簡単に拭き取れる。

フランジ面に取付けた円錐形のフローガイドは、媒体の流れが均一でなかったためか、片側だけ比較的少なく金属面も露出していたが、その他の部分では 2 ~ 3 mm の厚さに付着している。ポリマーの付着状況を写真 1 1 に示した。

3.2.8 PCW-27 の運転

1968年8月15~16日

3.2.8.1 目的

PCW-26 と同じ運転方法で、長時間運転を行なった場合の付着を検討する。

3.2.8.2 運転方法

(1) 実験条件は表 5 4 に示した。

(2) 装置および機器の操作

分離器の液面は、抜出し量と送入力をチェックして、一定に保つ。反応圧力はメイクアップ

圧縮機の吸入側圧力の調節と分離器出口のコントロールバルブにより制御する。その他は前回と同様。

3.2 8.3 運転結果

(1) 運転経過

照射開始後10時間頃から急にポリマー濃度が下り始めたが、これについては原因不明である。その後、送入液の溶存酸素が上昇して一時、ポリマー濃度が低下した。その他は順調であった。運転データを図32に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表55に示した。

(3) ポリマーの付着

スリーブ壁面には、かなり多量のポリマーが残留している。残留ポリマーは、スリーブ下部に多くあり、大部分は比較的やわらかく、スラリーがそのまま推積したものと思われる。

付着した部分の断面は、大体3つの木目状の層に分ることができる。ここで、スリーブ面側から、第I層、第II層、第III層とすれば、第I層は上下の位置に関係なく約2mmの厚さで、スリーブ壁面をおおっている。そしてその形態は固く、特にスリーブ壁面に接している側では、成形したポリエチレンのような膜状であるが、壁面からは容易にはがれる。

第II層は第I層とは明らかに分離できる層で、粉末もしくは粒状のポリマーが、積み重なって固まっており、第I層より柔らかい。厚さは6~8mm程である。

第III層は更に柔らかく、スラリーが濃厚になって落下出来ずにとどまったものと思われる。この層はかなり厚くなっていて、上部付近で7~8mm、下部では殆んどスリーブ内を埋めている。

フランジ面のテーパ部は付着しているが、これもスラリーが濃厚で流れずに残ったものと思われる。中心部への付着量はPCW-26に較べると少ない。これらポリマーの付着状況を写真12に示した。

ポリマー量はスリーブ部が513g、フランジ部が65gである。

3.2 8.4 考察

ポリマーの付着状況から考えて、スラリー中のポリマー濃度が増えることは、付着防止に好ましくない結果を与える。むしろ、第I層が固くならないうちに掻取ってやれば、良好な結果が得られるものと思われる。

3.2 9 PCW-28の運転

1968年8月28日

3.2 9.1 目的

スラリーの再循環および掻取羽根の使用により、反応器へのポリマー付着を防止する。

3.2 9.2 運転方法

(1) 実験条件は表56の運転計画に示した。

(2) 装置および機器の操作

ステンレス製スリーブと磷青銅で作製したラセン状掻取羽根を反応器に取付ける。スラリーを抜出すための減圧パイプは20mの長さで用い、出口に気液分離器を設ける。

3.2.9.3 運転結果

(1) 運転経過

高圧分離器にポリマー濃度 2 g/l 、第3ブタノール濃度 75 wt\% のスラリーを送入した後、エチレンガスにより昇圧を行った。反応圧力は媒体の供給量でコントロールし、メイクアップ圧縮機の吸入圧力は $1.5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に保った。

照射開始後、5時間目に酸素の混入があった。原因はエチレンボンベ中に酸素が入っていたものと思われる。運転データを図33に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表57に示した。

(3) ポリマーの付着

スリーブ壁面で掻取羽根の当たっていた部分は、きれいに金属面が出ていて付着は見られない。羽根が当たっていない部分には、羽根と壁面とのクリアランスの厚さに付着している。これは、羽根が完全に接触すれば防げるものと思われる。最下部にポリマーの蓄積があるが、PCW-26, 27にはなかった現象である。

フランジ面に取付けたフローガイドには付着がほとんど無い。テーパー部分を掻取る羽根は取付けてあったが、クリアランスが大きすぎて、接触した跡が見られず、直接掻取ったとは考えられない。この掻取羽根にも付着はない。今回行ったフローガイドによるスラリー噴出速度の増大、フローガイドの表面研磨処理などが、付着防止に効果的であったと思われる。

ラセン状掻取羽根に対する付着は、 1 mm 程度で、長時間の運転でどのようになるかは予想し難い。以上のポリマー付着状況を写真13に示した。

3.2.9.4 考察

今回の付着状況は、かなり満足のできるものである。スリーブ内壁はPCW-19の結果と考え合わせると、付着ポリマーは、掻取羽根が壁面に接触していれば、容易に掻取れると考えて良い。ただ、掻取羽根への付着が長時間でどうなるか、またこれをどうやって取除くかが問題となる。

スリーブ下部に残ったポリマーは、次のように考えることができる。つまり、反応圧力下では媒体は2層に分れ、上層はエチレンと第3ブタノール、下層は大部分が水から成っており、ポリマーは上層と下層の中間に存在している。これが、反応終了後のパージにより、圧力が $5.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 付近まで低下すると系の状態に変化が起り、上層から下層へ第3ブタノールが移ってくる。この時点では、もはやポリマーの層は存在できなくなり沈降を始める。そしてポリマーは、沈降しながら堆積しやすい所にたまる。こう考えれば、今回、スリーブの底部に残っていたこともうなずける。もし、このような原因でポリマーが蓄積するのであれば、その量は反応時間に依存しないはずである。

3.3.0 PCW-29の運転

1968年9月11日～12日

3.3.0.1 目的

PCW-28の運転では、付着ポリマーが少なかったので、長時間運転を試みる。

3.3.0.2 運転方法

(1) 実験条件を表58に示した。

(2) 装置および機器の操作

ステンレス製スリーブ、ラセン状掻取羽根を取付ける。

(3) 運転人員 - 2直2交代, 1班6名。

3.3 0.3 運転結果

(1) 運転経過

照射開始後, 3時間程で媒体供給ポンプがガスを吸込み, 液を送入しなくなった。そのため一時, ポリマー濃度が急上昇したが, 媒体の供給を再開して濃度を下げた。12時間後, 送液の溶存酸素が増加し(窒素バブリングが止っていたため)ポリマー濃度が低下したので, 媒体の送入を停止して濃度の回復をはかった。

12日朝の7時頃, 減圧パイプが詰り始め(寒さとポリマー濃度が増加して粘度が高くなり, 流れなくなったものと思われる)反応圧力が急上昇するなど, 運転が不調になりかかった。開始後20時間で掻取機の回転が不規則になり, しばらくして止ってしまったので反応を終了した。運転データを図34に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表59に示した。

(3) ポリマーの付着

反応器とスリーブの間にポリマーの蓄積が多く, そのためと思われるが, スリーブは縦に2条の溝状に凹み, 掻取羽根がそれにかかって, 根元から破損した様子である。スリーブ内面にはかなりの付着がみられ, 掻取りによるムラもあり, このムラは上記凹部に羽根が引っかかることによって促進されたと考えられる。付着層の厚さは厚い所で10mm, よく掻取られていた部分では1mm以下である。しかし, 掻取機が不調になってから4~5時間, 運転しているので, スリーブ内壁の付着に関しては, あまりデータを提供していない。スリーブ底部にはPCW-28と同様に, 多量の残留ポリマーがみられ, 反応器出口は完全に閉塞され, 器内液も残されている。

フランジ面のフローガイド部には1~2mmの付着層が見られる。PCW-28では殆んど無かったこの付着は, 単に時間的な成長なのか, 他に要因があったのか不明である。

掻取羽根への付着は, スリーブに接している面には無く, 他の面では20mm程度の厚さに付着している。しかし, 正常に回転していた場合については定かでない。ポリマーの付着状況を写真14に示した。

3.3 1 PCW-30の運転

1968年9月27日

3.3 1.1 目的

スラリーの作成および付着の検討。

3.3 1.2 運転方法

(1) 実験条件を表60に示した。

(2) 装置および機器の操作

反応器底部に液溜めを設け, 液中でも付着が生成するかどうかを観察する。

3.3 1.3 運転結果

(1) 運転経過

エチレンガス中に酸素が1~2 ppm混入したため、インダクションがみられた。ポリマーの生成速度は比較的小さい。運転データを図35に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表61に示した。

(3) ポリマーの付着

反応器液溜部にはほとんど付着なし。壁面およびフランジ部には付着あり。

3.3.2 PCW-31の運転 1969年2月6~7日

3.3.2.1 目的

用途開発用に外部より提供要請のあったMI=2~10の試料ポリマー約500gを製造する。

3.3.2.2 運転方法

(1) 実験条件

撹取り無し、スリーブ無し、反応器壁面研磨。スラリーの再循環。その他の条件は表62に示した。

(2) 装置および機器の操作

大略PCW-27, 29と同じであるが、異なる点は、MIを直ちに測定して条件(反応圧力)を変えることである。したがって、運転中には次の事項を特に注意する。

a) 反応圧力および温度

b) ガス送分量

c) ガスおよび媒体中の酸素濃度

d) 媒体の送分量および循環量

e) 取出スラリー中のポリマー濃度

f) ポリマーのMIおよび \bar{M}_nポリマーを直ちに乾燥して測定。

g) その他凍結防止等については従前通り、ただし、エチレンローダーからガスを供給するため、ローダーの温度、圧力もチェックする。

3.3.2.3 運転結果

(1) 運転経過

運転データを図36に示した。

(2) 諸条件と測定結果は表63に示した。

(3) ポリマーの付着状況を写真15に示した。

3.3.3 PCW-32の運転 1969年2月20~22日

3.3.3.1 目的

(1) MI 2~10の試料、約500gを得る。

(2) 重液循環方式による運転のテスト

3.3.3.2 運転方法

(1) 実験条件

相平衡関係の結果から¹⁰⁾、 $4.00 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、常温の時、第3ブタノール43wt%水溶液

50 lとエチレンガスの混合系では、30 lの重液相と軽液相に分れる。したがって100 kg/cm²・G以上の圧力でも、この関係が近似的に適用できると仮定して、高圧分離器への仕込液を第3ブタノール43 wt%水溶液50 l、運転中は第3ブタノール83 wt%水溶液を13 l/hr、エチレンを3 kg/hrで反応器へ供給する。

反応圧力はMIが2~10の範囲のポリマーが得られる圧力とする。これはPCW-31の結果から、150 kg/cm²・G前後と推定された。他の条件は表64に示した。

(2) 装置および機器の操作

高圧分離器を改良して、スラリーを分離器の中央部から取出すようにする。高圧分離器から出たスラリーは、減圧パイプ、中圧分離器、低圧分離器を通して、エチレンガスを分離する。

3.3.3.3 運転結果

(1) 運転経過

最初、反応圧力150 kg/cm²・Gで運転して得られたポリマーのMIは0.5であった。そこで圧力を100 kg/cm²・Gに下げて運転したところ、MIは3~4になったので、その条件を一定に保った。運転データを図37に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表65に示した。

(3) ポリマーの付着

掻取羽根なしにもかかわらず、付着量は少ない。付着状況を写真16に示した。

3.3.3.4 考察

今回の運転で採用した重液循環法が、ポリマーの付着防止に、有効であると判断された。

3.3.4 PCW-33の運転 1969年3月5~8日

3.3.4.1 目的

STY、 \bar{M}_n 等におよぼす反応圧力の影響を調べる。

3.3.4.2 運転方法

(1) 実験条件

媒体の仕込み量、運転中の供給量はPCW-32と同じ。反応圧力は、PCW-32で100 kg/cm²・Gと150 kg/cm²・Gのデータが得られているので、250~400 kg/cm²・Gの範囲の運転を行う。条件を表66に示した。

(2) 装置および機器の操作

反応器、高圧分離器等はPCW-32と同じであるが、ラセン型掻取機の取付け、中圧分離器からの未反応ガスの放出停止、スラリーを蒸留処理して第3ブタノールの回収を考慮することなどが異なる。

3.3.4.3 運転結果

(1) 運転経過

スラリー中のポリマー濃度は、条件が一定になった後でも、数時間周期の変動が観察された。第3ブタノールの回収は順調であった。運転データを図38に示した。

(2) 諸条件と測定結果

結果を表67に示した。反応圧力350 kg/cm²・Gのとき、条件変更後5~7時間でポリマー

濃度が一定になり、その後急に低下して再び安定したので、表 67 にはデータを 2 つ記入した。

(3) ポリマーの付着

搔取羽根が運転中に曲がって折れていたが、付着量は少ない。付着状況を写真 17 に示した。

3.3.5 PCW-34 の運転 1969年3月17～19日

3.3.5.1 目的

STY, \bar{M}_n 等におよぼす原料の供給量、線量率の影響を調べ、PCW-33 で不十分であった圧力効果の補足も行なう。

3.3.5.2 運転方法

(1) 実験条件

媒体の仕込量は PCW-32, 33 に同じ。運転中に供給するガスと媒体の割合も前回と同様にし、供給量を変化させる。また、線源を半分に減らして、線量率を変える。これらの条件を表 68 に示した。

(2) 装置および機器の操作

低圧分離器をパネルの横に移動して、蒸留の便をはかる。蒸留器内面に錆止め塗装をする。なお、回収した第 3 ブタノールは濃度を調節して、供給用に使用する。

付着ポリマーの搔取は、ラセン型搔取羽根で行う。

3.3.5.3 運転結果

(1) 運転経過

条件Ⅲに移るとき、ポリマー濃度が大きくなることが予想されたので、減圧パイプ前に媒体を入れて、スラリーをうすめる試みを行ったが、予想ほどポリマー濃度が上がらなかったため、この方法は途中で取止めた。

運転停止時に取出した高圧分離器の下層液は、約 30 l で比重 0.972 (25℃) の透明液であった。

蒸留器内面の錆止め塗料は多くはがれ、回収したポリマー中に見られた。運転データを図 39 に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表 69 に示した。

(3) ポリマーの付着

搔取羽根は破損し、付着量は PCW-32, 33 に比べるとかなり多い。ポリマーの付着状況を写真 18 に示した。

3.3.6 PCW-35 の運転 1969年4月8～13日

3.3.6.1 目的

長時間運転による反応の安定性とポリマーの付着状態をみる。

3.3.6.2 運転方法

(1) 実験条件

高圧分離器には、第 3 ブタノール 43 wt% 水溶液を 50 l 仕込む。他の条件は表 70 に示した。

(2) 装置および機器の操作

掻取羽根は、1カリ型とし、ステンレス製のものを取付ける。

(3) 運転体制 2直2交代 1班7~8名

3.3.6.3 運転結果

(1) 運転経過

照射開始後91.5時間目から、媒体を蒸留再生した第3ブタノールに切替えた。ポリマー濃度は65時間目ごろから徐々に減少し始めた。掻取機の回転数は、途中で何回か低下した。運転データを図40に示した。

(2) 諸条件と測定結果

結果を表71に示した。蒸留再生した媒体を供給し始めた時点を境に、ポリマー濃度、分子量ともに変化したので、表71にはデータを2つ記入した。

(3) ポリマーの付着

掻取羽根の外側に、円筒状中空の硬いポリマー層(厚さ1mm程度)がみられる。これは、長時間運転のため、反応壁に付着したポリマーが、ある時点で壁面からはがれ、掻取羽根と一体になって回転していたものと思われる。総付着量は770gである。付着状況を写真19に示した。

3.3.7 PCW-36の運転 1969年4月22~23日

3.3.7.1 目的

反応相中の組成を、PCW-35までのものと変えて、その影響をみる。

3.3.7.2 運転方法

(1) 実験条件

仕込液は、第3ブタノール30wt%水溶液($\rho_{20}=0.949$)を3.9ℓとし、運転中の供給量は、エチレンが5.34 kg/hr、第3ブタノール8.3wt%水溶液($\rho_{20}=0.825$)が6.73 ℓ/hrとする。この条件下での組成は、上層についてはエチレン、第3ブタノール、水がそれぞれ、50、43、7wt%となり、下層では、1、13.5、85.5wt%となる。その他の条件は表72に示した。

(2) 装置および機器の操作

媒体の供給量の少ない運転が行えるように、容量の小さなブランジャー・ポンプを、供給系に設ける。その他は掻取羽根も含めて、PCW-35と同じ。

(3) 運転体制

A班7名 24時間勤務、B班8名 通常勤務

3.3.7.3 運転結果

(1) 運転経過

22日20時30分頃、媒体供給用のブランジャー・ポンプのグランド部より、液洩れのため中断。グランド部の増締めにもかかわらず止まらなかった。そこで、ポンプのバイエル目盛を0.16→0.19に変更した。この時の液洩れ量は0.9 ℓ/hrであった。

23日2時30分頃、ガス圧縮機の吸入圧(16.5 kg/cm²・G)とローダー圧が等しくなった。

その後、ローダー圧が下がり、エチレン送入量が減少してきたので、5時18分、容量の大きな始動用圧縮機へ切替えた。7時30分、吸入圧 $5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ で、予定の送入量を確認。ややあって、エチレン貯蔵量減少のため、23日11時30分で、反応を終了した。運転データを図41に示した。

(2) 諸条件と測定結果

エチレン送入量は、ローダーの貯蔵量が少なかったため、圧力が減少し、圧縮機の切替え等によって、反応時間9~16 hr では、予定量をはるかに下まわった。

媒体送入量は、ポンプのグラント部もれの対策のため、反応時間0~7 hr の間は一定していない。

反応時間8.5 hr と 12.5 hr に、媒体中の酸素濃度が上昇したので、この時間の後、少なくとも2、3時間の測定値は影響を受けているはずである。

したがって、条件の安定性の目安となるMIのコンスタンスが悪く、データとしては、反応時間18 hr から反応終了までの1時間余りのものしか使えない。表73に条件と結果を示した。

(3) ポリマーの付着

掻取機が回転していなかったため、掻取羽根が接していた部分を除いて、反応器壁面には厚さ2 mm程の柔らかい付着層がみられる。付着量は54 g。付着状況を写真20に示した。

(4) その他

掻取機を分解して調べたところ、内部の磁石の整列が乱れていた。そのため、外部の磁石だけが回転していたものと思われる。

3.3.8 PCW-37の運転

1969年5月20~22日

3.3.8.1 目的

STYと \bar{M}_n におよぼす滞留時間の影響をみる。

3.3.8.2 運転方法

(1) 実験条件

仕込液は、第3ブタノール43wt%水溶液を50 l。その他の条件は、表74に予定を示した。

(2) 装置および機器の操作

PCW-36と同じ。ただし、掻取機は修理する。

(3) 運転体制 2直2交代

3.3.8.3 運転結果

(1) 運転経過

全般的に、高压分離器以降のスラリー取出し系がつまり易く、照射開始後5時間までは、時々異常になった。22日3時頃から、エチレン流量積算計の動きがにぶく、不調となった。4時10分、突然、反応器圧力が上昇を始め、調整したにもかかわらず、2分間で $300 \rightarrow 360 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ になってしまった。エチレンおよび媒体の供給を停止したが、圧力は低下せず。4時20分、線源を格納し、ついで、媒体循環ポンプ、掻取機を停止した。

パイプのつまりは、高圧分離器～バルブスタンド間と判断し、バルブスタンド側から媒体を圧入して、つまりを取った。液およびガスは、重液側より抜くことができた。運転データを図42に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表75に示した。

(3) ポリマーの付着

掻取羽根に接した反応器壁面には、付着なし。羽根への付着は厚さ1mm以下である。付着状況を写真21に示した。

3.3.9 PCW-38の運転 1969年6月2～4日

3.3.9.1 目的

- (1) STYと \bar{M}_n におよぼす反応層組成の影響をみる。
- (2) 高圧のままの運転中断が、反応におよぼす影響を調べる。
- (3) 新入所員の運転実習

3.3.9.2 運転方法

(1) 実験条件

仕込液は、第3ブタノール46wt%水溶液を43.4ℓとする。その他の条件は表76に予定を示した。

(2) 装置および機器の操作

表76の条件ⅡおよびⅢでは、スラリー中のポリマー濃度が増加し、減圧パイプ以降のスラリー通路が、つまる可能性があるため、バルブスタンドへ、うすめ液として蒸留再生した第3ブタノール水溶液を送入する。したがって、液系のラインの一部を変更する。

目的(2)の操作は次のように行う。条件Ⅲまでのデータ取得後、線源を格納し、圧縮機およびプランジャーポンプを停止、出入バルブを閉め、高圧のまま放置する。4日9時30分に、各バルブを開け、圧縮機、ポンプ等を作動して照射を開始する。この場合の条件はⅢとする。尚、この中断テストは、条件Ⅲまでの良好なデータがなかなか得られず、長びいた場合には中止する。

(3) 運転体制

2班 24時間交代 1班8～10名

3.3.9.3 運転結果

(1) 運転経過

中断再開後の運転では、スラリー取出しラインのつまりが、しばしば生じた。運転データを図43に示した。

(2) 諸条件と測定結果を表77に示した。

(3) ポリマーの付着

反応器壁の付着は、ほとんど無い。フランジのテーパ部にも付着は無く、掻取羽根だけは、1mm以下のポリマー層でおおわれている。付着状況を写真22に示した。

3.4 0 PCW-39の運転

1969年6月18~19日

3.4 0.1 目的

掻取羽根回転数が, STY, \bar{M}_n におよぼす影響を調べる。

3.4 0.2 運転方法

(1) 実験条件

仕込液は第3ブタノール46wt%水溶液を43.4ℓとし, 掻取羽根の回転数は300, 100, 0 rpmの3点とする。他の条件は表78に示した。

(2) 装置および機器の操作

掻取機は, 減速装置なしの旧型を使用し, 回転数を上げられるようにする。ただし, 掻取羽根は, PCW-38と同じものを用いる。

3.4 0.3 運転結果

(1) 運転経過 運転データを図44に示した。

(2) 諸条件と測定結果は表79に示した。

(3) ポリマーの付着

反応器壁上部で厚さ1.5mm, その他は0.3mm程度のうすい膜である。

3.4 1 PCW-40の運転

1969年7月1~4日

3.4 1.1 目的

(1) 滞留時間の影響の補充

(2) 150 kg/cm²・Gの圧力における組成変化の影響

3.4 1.2 運転方法

(1) 実験条件を表80に示した。

(2) 装置および機器の操作

掻取機を, 再び減速装置付のものに変えた以外は, 特に変更なし。

(3) 運転体制

人員不足のため, 毎日, 朝スタートし, 夜は線源を格納して監視, 再び朝スタートすることを繰り返す。

3.4 1.3 運転結果

(1) 運転経過

運転データを図45に示した。

(2) 諸条件と測定結果は表81に示した。

(3) ポリマーの付着

反応器壁は掻取られている。掻取羽根には全体に, 3mm程の厚さで付着していた。

3.4 2 PCW-41の運転

1969年8月5~6日

3.4 2.1 目的

滞留時間の影響の補充

3.4 2.2 運転方法

- (1) 実験条件を表 8 2 に示した。
- (2) 装置および機器の操作は PCW-40 に同じ。

3.4 2.3 運転結果

- (1) 運転経過は運転データを図 4 6 に示した。
- (2) 諸条件と測定結果を表 8 3 に示した。

3.4 3 PCW-42 の運転 1969年8月7~8日

3.4 3.1 目的

電通研から依頼のあった試料の製造

3.4 3.2 運転方法

- (1) 実験条件を表 8 4 に示した。分子量をおさえるため、エタノールを添加する。
- (2) 装置および機器の操作 特になし。

3.4 3.3 運転結果

- (1) 運転経過は図 4 7 に運転データを示した。
- (2) 諸条件と結果は表 8 5 に示した。

4. ま と め

4.1 経 過

反応と運転の安定化，ポリマーの付着防止，ポリマー取出し方法の改善などを主目的として，実験を行った。以下にその経過を記す。

4.1.1 PCW-1~5

気液混相重合プロセスを順調に作動させるための運転で，この間にブランジャーポンプ（媒体供給ポンプ）の不調が改善された。また，ガスを循環させると圧縮機が不調となるため，当分，ガス循環を取り止めた。スラリー状ポリマー取出しは，可能となった。

4.1.2 PCW-6~9

濡液組成を変えて，収率と付着量を比較し，その結果液は40wt%の第3ブタノール水溶液を使用することにした。

4.1.3 PCW-10~12

冬期のせいで，液温および反応器内温度が20℃以下に下がると，エチレン水和物とポリマーの混合物と思われる白色固体が，反応器を閉塞して運転不可能となることがわかった。このため，以後の実験では加温し，30℃以上で反応させるようにした。

4.1.4 PCW-13~15

パッチ小実験で，銅にはポリマーの付着が少ないという結果が出たので，反応器内にスリーブを挿入して壁材質を銅に変えた。また，壁の形状を変えたものも用いたが，特にこれらを使用するメリットはみられなかった。

フランジ下面の付着は，焼結金属の皿を取付け，これに濡液を流すことによって防止することができた。

4.1.5 PCW-16~19

掻取羽根による付着ポリマーの掻取りと，スラリー状ポリマーの処理方法を検討するために行った。その結果，燐青銅のパネの性質を利用すれば，掻取りが可能であること，スラリーを蒸留して第3ブタノール濃度を下げてやれば戸過が容易になることがわかった。

4.1.6 PCW-20~23

ポリマーの付着防止を，掻取りによらず，濡液のみの効果で行った。一般に濡液による膜の成形を厚くすれば付着量は減少するが，完全ではなく，焼結金属からしみ出す方法では，付着力が弱いだけで，付着量は減少しなかった。また，界面活性剤を使用して，ポリマーおよび反応器壁への濡れを良くする試みは，界面活性剤中の酸素除去が難しく，ポリマーの生成を阻害することがわかった。

4.1.7 PCW-24~27

スラリーを再循環させ，これを濡液とすることにより付着を防止する目的で行った。さらに，濡れの状態を良好にするため，フランジ面にフローガイドを取付けた。その結果，循環スラリー中のポリマー濃度が増えることは付着防止に好ましくないことがわかった。

4.1.8 PCW-28~30

スラリー循環および掻取羽根の使用により、付着防止を試みた。長時間運転での付着状況は、掻取羽根のトラブルのため、確認できなかった。

4.1.9 PCW-31~32

エチレンガスの安定な供給のためのローダーや、循環液専用の大型プランジャーポンプの設置など、装置の改良がなされた。循環液も、スラリーから重液相の循環へと変更し、ポリマーの付着も少なくなった。

4.1.10 PCW-33~42

長時間の安定した運転が可能になったのでサンプル製造のための運転、反応解析のため、ポリマーの収率や分子量におよぼす、反応圧力や滞留時間、組成などの影響を調べた。

4.2 反応条件の影響

開発試験装置-POWは種々の改良を重ね、重液循環方式を採用するに至ってから、すなわちPCW-31以降の運転においては、ポリマーの付着も少なくなり、解析に使えるデータが得られるようになった。運転結果をまとめて表86に示した。

4.2.1 圧力の影響

STYおよび分子量におよぼす圧力の影響を、図48と49に示した。図より、STY、分子量ともほぼ圧力の1次に比例している。

4.2.2 線量率の影響

STYと線量率の関係を図50に示した。データが少ないため正確ではないが、大体、STYは線量率の0.85乗に比例している。

4.2.3 組成の影響

STY、分子量におよぼす組成の影響を図51と52に示した。STYはエチレンのモル分率0.5付近で最高値を示している。

4.2.4 滞留時間の影響

STY、分子量におよぼす滞留時間の影響を図53と54に示した。STYは、滞留時間0~1.0 hrの範囲で増加しているが、分子量については、バラツキが多く、明らかな傾向は認められなかった。

4.2.5 掻取速度の影響

STYと掻取速度(回転数)の関係を図55に示した。掻取羽根はイカリ型の場合についてであるが、20 rpmを最高にして、回転数が増すにつれ、STYは低下する。また、分子量と掻取速度の関係は図56に示した。

5. 結言，謝辞

日本原子力研究所高崎研究所・第2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-PCWの運転記録」を作成した。

本報告書では運転状況などできるだけ具体的に記述することにつとめたが実際の記憶に残る運転状況と文章で表現された内容が必ずしも一致していないのは止むを得ない。本報告で数行で記述されていることも本装置運転にたずさわった担当者全員の努力の積み上げの結晶であり，本報に興味を持たれる諸氏にとっては理解いただけるものと信ずる。またエチレン重合以外にも高圧反応など開発研究を行なう場合何らかの形で役立てば幸いである。

特に本装置の建設，運転にあたっては多数の外来研究員の豊富な運転経験と優秀な高圧技術によるところが多い。研究員を長期にわたって派遣され，本開発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。

引用文献

- 1) 武久，他 第8回日本RI会議報文集 P.133
日本原子力産業会議，東京，1968
- 2) 町，他 *ibid* P.136
- 3) 団野，飯塚，日本特許
- 4) 武久，山田，高坂，宮永 日本特許 617,837 (1971)
- 5) 武久，川上，保崎，中島 U.S. Pat. 3,646,950 (1971)
- 6) 川上，和田，渡辺(光)，町，鍵谷 *J. Appl. Polymer Sci.*, 15 1507
(1971)
- 7) 渡辺(博)，他 JAERI-Mレポート投稿中
- 8) 中島，他 JAERI-Mレポート投稿中
- 9) L.H.Tung, *J. Polymer Sci.*, 24 333 (1957)
- 10) 渡辺(博)，他 JAERI-Mレポート 5538 (1974)

表 1 - (a) エチレン試験成績表

試験採取月日	昭和40年8月6日	
試験性状		
純度(セル%)	99.9	
アセチレン(容量PPM)	1	
CO(容量PPM)	0	
O ₂ (容量PPM)	0.0	
H ₂ S(容量PPM)	0	

(日本石油化学株式会社 川崎工場品質管理課資料)

表 1 - (b) エチレン試験成績表

試料採取月日	昭和43年12月4日	
組成分析	水素(mol%)	0.00
	メタン(%)	0.01
	エタン(%)	0.02
	エチレン(%)	99.97
	プロパン(%)	0.00
	プロピレン(%)	0.00
	合計	100.00
アセチレン(mol ppm)	1	
全イオウ(wt ppm)	1 max.	
酸素(mol ppm)	1 max.	

(丸善石油化学株式会社生産部試験課資料)

表 2 ポリエチレンの分散性に対するアルコールの限界濃度

アルコールの名称	分散性の限界値	
	水溶液のアルコール濃度(wt%), 25℃	水溶液の表面張力(dyn/cm)
メタノール	5.4	32.5
エタノール	3.2	32.5
ノルマルプロピルアルコール	1.5	32.5
イソプロピルアルコール	1.4	32.5
ノルマルブチルアルコール	5	32.5
イソブチルアルコール	4	32.5
第2級ブチルアルコール	6	32.5
第3級ブチルアルコール	9	32.5
備考	使用した重合体は、次の条件で製造した、放射線重合による粉粒状のポリエチレンである。温度：30～90℃、圧力：200～400気圧、コバルト60によるγ線照射、線量率：3.7×10 ⁵ rad/hr	

表3 PCW-1の運転計画

条件番号	PCW-1	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5×10 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	9.4	Kg/hr
媒 体 送 入 量	100	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表4 PCW-1の運転条件と結果

実験番号	PCW-1	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5×10 ⁵	R/hr
撈 取 羽 根 回 転 数	300	rpm
空 時 収 率	3.10	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	1.1×10 ⁴	

表5 PCW-2の運転計画

条件番号	PCW-2	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5×10 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	2.8	Kg/hr
媒 体 送 入 量	70	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表 6 PCW-2 の運転条件と結果

実験番号	PCW-2	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	35	℃
平 均 線 量 率	1.5×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	300	rpm
スラリー中のポリマー濃度	4	g/l
空 時 収 率	5.96	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	2.8×10^4	

表 7 PCW-3 の運転計画

条件番号	PCW-3	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	1.2	Kg/hr
媒 体 送 入 量	80	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表 8 PCW-3 の運転条件と結果

実験番号	PCW-3	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	1	g/l
空 時 収 率	8.67	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.3×10^4	

表 9 PCW-4 の運転計画

条件番号	PCW-4	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5 × 10 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	-	Kg/hr
媒 体 送 入 量	-	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表 10 PCW-4 の運転条件と結果

実験番号	PCW-4	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.5 × 10 ⁵	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	-	g/ℓ
空 時 収 率	1.30	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	3.7 × 10 ⁴	

表 11 PCW-5 の運転計画

条件番号	PCW-5	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	20	℃
平 均 線 量 率	1.5 × 10 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	6.4	Kg/hr
媒 体 送 入 量	6.3	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表 1 2 P C W - 5 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	P C W - 5	
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	2 5	℃
平 均 線 量 率	1.5×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	1.5	g/l
空 時 収 率	9.69	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	5.8×10^4	

表 1 3 P C W - 6 の運転計画

条件番号 実験条件	P C W - 6	
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	6.5	Kg/hr
媒 体 送 入 量	8 6	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	1 5	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	3 0 0	rpm

表 1 4 P C W - 6 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	P C W - 6	
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	2 5	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	1.3	g/l
空 時 収 率	1 0.9	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	11.3×10^4	

表 1 5 P C W - 7 の運転計画

条件番号	P C W - 7	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	7	Kg/hr
媒 体 送 入 量	7 5	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	2 0	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	3 0 0	r pm

表 1 6 P C W - 7 の運転条件と結果

実験番号	P C W - 7	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	2 8	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
撈 取 羽 根 回 転 数	3 0 0	r pm
スラリー中のポリマー濃度	1	g/ℓ
空 時 収 率	6.7 8	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	4.5 × 1 0 ⁴	

表 1 7 P C W - 8 の運転計画

条件番号	P C W - 8	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	7.1	Kg/hr
媒 体 送 入 量	3 7	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	6 0	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	3 0 0	r pm

表 18 PCW-8 の運転条件と結果

実験番号	PCW-8	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	250	rpm
スラリー中のポリマー濃度	2	g/l
空 時 収 率	7.18	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.0 × 10 ⁴	

表 19 PCW-9 の運転計画

条件番号	PCW-9	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
エチレン送 入 量	6.4	Kg/hr
媒 体 送 入 量	35	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	300	rpm

表 20 PCW-9 の運転条件と結果

実験番号	PCW-9	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	20	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	260	rpm
スラリー中のポリマー濃度	3.4	g/l
空 時 収 率	11.8	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	6.0 × 10 ⁴	

表 2 1 P C W - 1 0 の運転計画

条件番号	P C W - 1 0	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	7	Kg/hr
媒 体 送 入 量	-	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	4 0	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	2 5 0	r p m

表 2 2 P C W - 1 1 の運転計画

条件番号	P C W - 1 1	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	7	Kg/hr
媒 体 送 入 量	-	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	4 0	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	2 5 0	r p m

表 2 3 P C W - 1 1 の運転条件と結果

実験番号	P C W - 1 1	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	2 5	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	3 0 0	r p m
スラリー中のポリマー濃度	0.4	g/ℓ
空 時 収 率	-	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	3.1×10^4	

表 2 4 PCW-12 の運転計画

実験条件	条件番号	条件 I	条件 II
	反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)		400
反 応 温 度 (°C)		30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)		1.4	1.4
エチレン送 入 量 (Kg/hr)		7	7
媒 体 送 入 量 (l/hr)		90	90
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)		40	40
撪取羽根回転数 (rpm)		125	60

表 2 5 PCW-12 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	PCW-12-1	PCW-12-2
	反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)		400
反 応 温 度 (°C)		30	-
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)		1.4	1.4
撪取羽根回転数 (rpm)		125	60
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)		-	-
空 時 収 率 (g/l・hr)		-	-
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)		-	7.0

表 2 6 PCW-13 の運転計画

実験条件	条件番号	PCW-13	
	反 応 圧 力		400
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.4 × 10 ⁵	R/hr
エチレン送 入 量		8.6	Kg/hr
媒 体 送 入 量		66	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度		40	wt%
撪取羽根回転数		0	rpm

表 27 PCW-13 の運転条件と結果

実験番号	PCW-13	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	36	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.5	g/l
空 時 収 率	3.20	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.3 × 10 ⁴	

表 28 PCW-14 の運転計画

条件番号	PCW-14	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
エチレン送 入 量	8.2	Kg/hr
媒 体 送 入 量	80	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 29 PCW-14 の運転条件と結果

実験番号	PCW-14	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	36	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 10 ⁵	R/hr
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.4	g/l
空 時 収 率	3.08	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	0.6 × 10 ⁴	

表 3 0 P C W - 1 5 の運転計画

条件番号	P C W - 1 5	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	6.5	Kg/hr
媒 体 送 入 量	7 5	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	4 0	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数	0	r p m

表 3 1 P C W - 1 5 の運転条件と結果

実験番号	P C W - 1 5	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 5	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
撹 取 羽 根 回 転 数	0	r p m
スラリー中のポリマー濃度	-	
空 時 収 率	-	
数 平 均 分 子 量	1.8×10^4	

表 3 2 P C W - 1 6 の運転計画

条件番号	P C W - 1 6	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	7.1	Kg/hr
媒 体 送 入 量	8 8	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	4 0	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数	8 2	r p m

表 3 3 PCW-16 の運転条件と結果

実験番号	PCW-16	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
播 取 羽 根 回 転 数	82	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.2	g/l
空 時 収 率	2.02	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	2.4×10^4	

表 3 4 PCW-17 の運転計画

条件番号	PCW-17	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	10.0	Kg/hr
媒 体 送 入 量	80	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
播 取 羽 根 回 転 数	90	rpm

表 3 5 PCW-17 の運転条件と結果

実験番号	PCW-17	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
播 取 羽 根 回 転 数	110	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.4	g/l
空 時 収 率	3.4	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.7×10^4	

表 3 6 P C W - 1 8 の運転計画

条件番号	P C W - 1 8	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	1 0.8	Kg/hr
媒 体 送 入 量	7 5	ℓ/hr
媒体中の第 3 ブタノール濃度	4 0	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数	1 0 0	rpm

表 3 7 P C W - 1 8 の運転条件と結果

実験番号	P C W - 1 8	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
平 均 滞 留 時 間	0.3 8	hr
撹 取 羽 根 回 転 数	8 5, 1 1 0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.6	g/ℓ
空 時 収 率	4.2	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	2.4 × 1 0 ⁴	
ポ リ マ - 鎖 数	0.6 7 × 1 0 ⁻⁴	mol/ℓ

表 3 8 P C W - 1 9 の運転計画

条件番号	P C W - 1 9	
実験条件		
反 応 圧 力	4 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	℃
平 均 線 量 率	1.4 × 1 0 ⁵	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	1 0	Kg/hr
媒 体 送 入 量	8 0	ℓ/hr
媒体中の第 3 ブタノール濃度	3 6	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数	1 0 0	rpm

表 39 PCW-19 の運転条件と結果

実験番号	PCW-19	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	40	℃
平 均 線 量 率	1.4×10^5	R/hr
平 均 滞 留 時 間	0.41	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	85	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.8	g/l
空 時 収 率	6.4	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.2×10^4	
ポ リ マ - 鎖 数	0.82×10^{-4}	mol/l

表 40 PCW-20 の運転計画

条件番号	PCW-20	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	℃
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	9.7	Kg/hr
媒 体 送 入 量	80	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	40	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 41 PCW-20 の運転条件と結果

実験番号	PCW-20	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	32	℃
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
平 均 滞 留 時 間	0.43	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	1.1	g/l
空 時 収 率	8.7	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	3.6×10^4	
ポ リ マ - 鎖 数	1.04×10^{-4}	mol/l

表 4 2 PCW-21 の運転計画

実験条件	条件番号	PCW-21	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
エチレン送人量		11.5	Kg/hr
媒 体 送 入 量		80	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度		38	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数		0	rpm

表 4 3 PCW-21 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	PCW-21	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
平 均 滯 留 時 間		0.36	hr
掻 取 羽 根 回 転 数		0	rpm
スラリー中のポリマー濃度		1.1	g/ℓ
空 時 収 率		9.1	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量		3.2×10^4	
ポ リ マ ー 鎖 数		1.02×10^{-4}	mol/ℓ

表 4 4 PCW-22 の運転計画

実験条件	条件番号	PCW-22	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
エチレン送人量		1.9	Kg/hr
媒 体 送 入 量		100	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度		—	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数		0	rpm

表 4 5 PCW-22 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-22	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² · G
反 応 温 度	33	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
平 均 滯 留 時 間	2.14	hr
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	1.2	g/l
空 時 収 率	11.6	g/l · hr
数 平 均 分 子 量	$\approx 20 \times 10^4$	
ポ リ マ ー 鎖 数	1.24×10^{-4}	mol/l

表 4 6 PCW-23 の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-23	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² · G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	3.5	Kg/hr
媒 体 送 入 量	100	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	—	wt%
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 4 7 PCW-23 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-23	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² · G
反 応 温 度	35	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
撪 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0	g/l
空 時 収 率	0	g/l · hr
数 平 均 分 子 量	—	
ポ リ マ ー 鎖 数	—	

表 4 8 PCW-24 の運転計画

条件番号	PCW-24	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	5	Kg/hr
媒 体 送 入 量	—	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	60	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 4 9 PCW-24 の運転条件と結果

実験番号	PCW-24	
実験条件と結果		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	36	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
重 液 相 循 環 量	200	ℓ/hr
スラリー中のポリマー濃度	0.3	g/ℓ
空 時 収 率	—	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	—	
ポ リ マ ー 鎖 数	—	

表 5 0 PCW-25 の運転計画

条件番号	PCW-25	
実験条件		
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エチレン送 入 量	0.3	Kg/hr
媒 体 送 入 量	—	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	60	wt%
掻 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 5 1 PCW-25 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-25	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
平 均 滯 留 時 間	12.2	hr
撹 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	0.3	g/l
空 時 収 率	11.6	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	-	
ポ リ マ ー 鎖 数	-	

表 5 2 PCW-26 の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-26	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エ チ レ ン 送 入 量	10	Kg/hr
媒 体 送 入 量	-	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数	0	rpm

表 5 3 PCW-26 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-26	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
撹 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	6	g/l
空 時 収 率	-	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	5.8×10^4	
ポ リ マ ー 鎖 数	-	

表 5.4 PCW-27 の運転計画

実験番号	条件番号	PCW-27	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
エチレン送 入 量		5.3	Kg/hr
媒 体 送 入 量		1.2	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度		7.5	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数		0	rpm

表 5.5 PCW-27 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	PCW-27	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
平 均 滯 留 時 間		0.77	hr
撹 取 羽 根 回 転 数		0	rpm
スラリー中のポリマー濃度		9.3	g/ℓ
空 時 収 率		11.1	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量		6.1×10^4	
ポ リ マ ー 鎖 数		1.40×10^{-4}	mol/ℓ

表 5.6 PCW-28 の運転計画

実験条件	条件番号	PCW-28	
反 応 圧 力		400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度		30	°C
平 均 線 量 率		1.3×10^5	R/hr
エチレン送 入 量		5.5	Kg/hr
媒 体 送 入 量		1.4	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度		7.5	wt%
撹 取 羽 根 回 転 数		60	rpm

表 5 7 PCW-28 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-28	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
平 均 滞 留 時 間	0.75	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	60	rpm
スラリー中のポリマー濃度	8	g/l
空 時 収 率	7.5	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	6.3×10^4	
ポ リ マ - 鎖 数	0.89×10^{-4}	mol/l

表 5 8 PCW-29 の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-29	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エチレン送人量	5.7	Kg/hr
媒 体 送 入 量	16	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75	wt%
撈 取 羽 根 回 転 数	60	rpm

表 5 9 PCW-29 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-29	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
平 均 滞 留 時 間	0.71	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	60	rpm
スラリー中のポリマー濃度	9.2	g/l
空 時 収 率	14.7	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	8.4×10^4	
ポ リ マ - 鎖 数	1.24×10^{-4}	mol/l

表 60 PCW-30 の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-30	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
エチレン送人量	2	Kg/hr
媒体送人量	-	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	-	wt%
掻取羽根回転数	150	rpm

表 61 PCW-30 の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-30	
反 応 圧 力	400	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	28	°C
平 均 線 量 率	1.3×10^5	R/hr
掻取羽根回転数	150	rpm
スラリー中のポリマー濃度	≈ 10	g/ℓ
空 時 収 率	-	g/ℓ・hr
数 平 均 分 子 量	-	
ポ リ マ - 鎖 数	-	

表 62 PCW-31 の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-31	
反 応 圧 力	235~240	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.2×10^5	R/hr
エチレン送人量	5.5	Kg/hr
媒体送人量	15	ℓ/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	75	wt%
掻取羽根回転数	0	rpm

表 6 3 PCW-31の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	
	PCW-31-1	PCW-31-2
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	240
反 応 温 度 (°C)	26	33
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.32	0.32
第3ブタノールモル分率 (-)	0.25	0.25
平 均 滞 留 時 間 (hr)	-	-
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	19	19
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	3	2.5
空 時 収 率 (g/l・hr)	4.2	3.5
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	3.6	3.6
ポ リ マ - 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	-	-

表 6 4 PCW-32の運転計画

実験条件と結果	条件番号	
	I	II
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	150	未 定 (Iの結果による)
反 応 温 度 (°C)	30	
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	3	
媒 体 送 入 量 (l/hr)	14	
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	
エチレンモル分率 (-)	0.31	
第3ブタノールモル分率 (-)	0.37	
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.4	
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	0	

表 6 5 PCW-32の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	
	PCW-32-1	PCW-32-2
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	150	100
反 応 温 度 (°C)	22	23
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.31	0.33
第3ブタノールモル分率 (-)	0.37	0.38
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.45	0.41
撹 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	0	0
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	4.6	2.8
空 時 収 率 (g/l・hr)	6.5	4.1
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	3.5	2.7
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.84	0.62

表 6 6 PCW-33の運転計画

実験条件	条件番号			
	I	II	III	IV
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	250	400	300	350
反 応 温 度 (°C)	30	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	1.2
エチレン送人量 (Kg/hr)	3	3	3	3
媒 体 送 入 量 (l/hr)	13	13	13	13
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33	0.33	0.33
第3ブタノールモル分率 (-)	0.36	0.36	0.36	0.37
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.5	0.5	0.5	0.5
撹 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20	20

表 6 7 PCW-33 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号				
	PCW-33-1	PCW-33-2	PCW-33-3	PCW-33-4	
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	250	400	300	350	
反 応 温 度 (°C)	22	26	26	28	
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	1.2	
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33	0.33	0.33	
第3ブタノールモル分率 (-)	0.36	0.36	0.36	0.37	
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.48	0.49	0.50	0.50	
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	0	0	0	0	
スラリー中のポリマー濃度 (g/ℓ)	6.0	12.4	6.8	9.4	7.7
空 時 収 率 (g/ℓ・hr)	7.7	16.7	8.5	11.7	10.0
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	6.3	10.6	6.2	6.5	5.9
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/ℓ)	0.59	0.77	0.69	0.90	0.85

表 6 8 PCW-34 の運転計画

実験条件	条件番号			
	I	II	III	IV
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300	300
反 応 温 度 (°C)	30	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	0.6
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	3.2	6.1	2.1	2.1
媒 体 送 入 量 (ℓ/hr)	13	26	10	10
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.34	0.34	0.30	0.29
第3ブタノールモル分率 (-)	0.36	0.36	0.38	0.39
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.5	0.25	0.6	0.6
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20	20

表 6 9 PCW-34の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号			
	PCW-34-1	PCW-34-2	PCW-34-3	PCW-34-4
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	3 0 0	3 0 0	3 0 0	3 0 0
反 応 温 度 (° C)	2 1	2 1	2 4	2 1
平 均 線 量 率 (1 0 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	0.6
エチレンモル分率 (-)	0.34	0.34	0.30	0.29
第3ブタノールモル分率 (-)	0.36	0.36	0.38	0.39
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.51	0.26	0.65	0.66
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	0	0	0	0
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	9.8	2.5	11.3	6.1
空 時 収 率 (g/l・hr)	12.2	6.1	11.9	6.4
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	7.2	4.7	4.2	6.6
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.86	0.34	1.84	0.64

表 7 0 P C W - 3 5 の 運 転 条 件

実験条件	条件番号	
	P C W - 3 5	
反 応 圧 力	3 0 0	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	3 0	°C
平 均 線 量 率	1.2 × 10 ⁵	R/hr
エチレン送人量	3.2	Kg/hr
媒体送人量	13	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83	wt%
エチレンモル分率	0.32	
第3ブタノールモル分率	0.37	
平 均 滯 留 時 間	0.5	hr
掻 取 羽 根 回 転 数	20	rpm

表 7 1 PCW-35の運転条件と結果

実験番号 実験条件と結果	PCW-35	
反 応 圧 力	300	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.2×10^5	R/hr
エチレンモル分率	0.32	
第3ブタノールモル分率	0.37	
平 均 滞 留 時 間	0.48	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	21	rpm
スラリー中のポリマー濃度	10.2, 7.0*	g/l
空 時 収 率	13.7, 9.5*	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	6.7×10^4 , 5.4×10^4 *	
ポ リ マ ー 鎖 数	0.98, 0.84*	10^{-4} mol/l

* 再生第3ブタノールを使用したときの値

表 7 2 PCW-36の運転計画

条件番号 実験条件	PCW-36	
反 応 圧 力	300	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	30	°C
平 均 線 量 率	1.2×10^5	R/hr
エチレン送人量	5.3	Kg/hr
媒 体 送 人 量	6.7	l/hr
媒体中の第3ブタノール濃度	83	wt%
エチレンモル分率	0.63	
第3ブタノールモル分率	0.20	
平 均 滞 留 時 間	0.5	hr
撈 取 羽 根 回 転 数	21	rpm

表 7 3 PCW-36の運転条件と結果

実験条件と結果	PCW-36	
	実験番号	
反 応 圧 力	300	Kg/cm ² ・G
反 応 温 度	23	°C
平 均 線 量 率	1.2×10 ⁵	R/hr
エチレンモル分率	0.63	
第3ブタノールモル分率	0.20	
平 均 滞 留 時 間	0.5	hr
撹 取 羽 根 回 転 数	0	rpm
スラリー中のポリマー濃度	27	g/l
空 時 収 率	16.2	g/l・hr
数 平 均 分 子 量	12×10 ⁴	
ポ リ マ ー 鎖 数	0.68×10 ⁻⁴	mol/l

表 7 4 PCW-37の運転計画

実験条件	条件番号		
	I	II	III
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (° C)	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレン送人量 (Kg/hr)	3.55	2.36	1.70
媒 体 送 入 量 (l/hr)	14.4	9.62	6.93
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.35	0.28	0.28
第3ブタノールモル分率 (-)	0.35	0.39	0.39
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.44	0.66	0.915
撹 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20

表 7 5 PCW-37 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号		
	PCW-37-1	PCW-37-2	PCW-37-3
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (°C)	26	26	26
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.35	0.28	0.28
第3ブタノールモル分率 (-)	0.35	0.39	0.39
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.45	0.73	0.99
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	4.5	10.9	24.7
空 時 収 率 (g/l・hr)	6.4	10.5	17.3
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	4.5	5.5	7.5
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.64	1.39	2.11

表 7 6 PCW-38 の運転計画

実験条件	条件番号		
	I	II	III
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (°C)	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	4.6	5.5	6.5
媒 体 送 入 量 (l/hr)	9.8	7.0	3.8
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.49	0.61	0.73
第3ブタノールモル分率 (-)	0.28	0.21	0.13
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.5	0.5	0.5
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20

表 7 7 PCW-38 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号			
	PCW-38-1	PCW-38-2	PCW-38-3	PCW-38-4
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	3 0 0	3 0 0	3 0 0	3 0 0
反 応 温 度 (°C)	3 0	2 8	2 8	2 9
平 均 線 量 率 (10 ⁻⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	1.2
エチレンモル分率 (—)	0.49	0.61	0.72	0.89
第3ブタノールモル分率 (—)	0.28	0.21	0.13	0.06
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.48	0.52	0.53	0.51
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	2 0	2 0	2 0	2 0
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	12.2	21.2	9.7	6.0
空 時 収 率 (g/l・hr)	11.7	12.9	8.9	4.7
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	6.7	8.9	7.4	6.3
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.83	0.75	0.64	0.38

表 7 8 PCW-39 の運転計画

実験条件	条件番号		
	I	II	III
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	3 0 0	3 0 0	3 0 0
反 応 温 度 (°C)	3 0	3 0	3 0
平 均 線 量 率 (10 ⁻⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレン送人量 (Kg/hr)	3.2	3.2	3.2
媒 体 送 入 量 (l/hr)	13.5	13.5	13.5
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	8.3	8.3	8.3
エチレンモル分率 (—)	0.33	0.33	0.33
第3ブタノールモル分率 (—)	0.40	0.40	0.40
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.5	0.5	0.5
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	3 0 0	1 0 0	0

表 7 9 PCW-39 の運転条件と結果

実験番号	PCW-39-1	PCW-39-2	PCW-39-3
実験条件と結果			
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (℃)	28	27	28
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33	0.33
第3ブタノールモル分率 (-)	0.40	0.40	0.40
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.5	0.5	0.5
撈取羽根回転数 (rpm)	105	307	0
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	7.6	2.2	6.2
空 時 収 率 (g/l・hr)	9.9	2.9	8.1
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	5.7	1.5	5.1
ポ リ マ ー 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.87	0.97	0.79

表 8 0 PCW-40 の運転計画

条件番号	I	II	III	IV
実験条件				
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	150	150
反 応 温 度 (℃)	30	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	1.2
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	5.0	1.5	4.1	5.9
媒 体 送 入 量 (l/hr)	22	7	9	3
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt %)	83	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33	0.5	0.8
第3ブタノールモル分率 (-)	0.46	0.46	0.3	0.1
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.3	1.0	0.5	0.5
撈取羽根回転数 (rpm)	20	20	20	20

表 8 1 PCW-40 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号				
	PCW-40-1	PCW-40-2	PCW-40-3	PCW-40-4	PCW-40-5
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	150	150	300
反 応 温 度 (℃)	31	32	32	33	31
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33	0.5	0.8	0.33
第3ブタノールモル分率 (-)	0.46	0.46	0.3	0.1	0.46
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.3	1.0	0.5	0.5	1.5
掻取羽根回転数 (rpm)	20	20	20	20	20
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	3.6	39.7	4.3	9.0	38.1
空 時 収 率 (g/l・hr)	7.8	25.8	3.7	2.8	16.4
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	4.0	5.5	3.6	3.2	6.8
ポ リ マ - 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.59	4.69	0.51	0.44	3.62

表 8 2 PCW-41 の運転計画

実験条件	条件番号		
	I	II	III
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (℃)	30	30	30
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	10	7	3
媒 体 送 入 量 (l/hr)	10	6	2
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	83	83
エチレンモル分率 (-)	0.75	0.75	0.75
第3ブタノールモル分率 (-)	0.14	0.14	0.14
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.3	0.5	1.0
掻取羽根回転数 (rpm)	20	20	20

表 8 3 PCW-41 の運転条件と結果

実験番号	PCW-41-1	PCW-41-2	PCW-41-3
実験条件と結果			
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	300	300
反 応 温 度 (°C)	36	34	38
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.75	0.75	0.75
第3ブタノールモル分率 (-)	0.14	0.14	0.14
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.29	0.48	1.04
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	20	20
スラリー中のポリマー濃度 (g/l)	6.5	21.0	23.8
空 時 収 率 (g/l・hr)	6.5	12.6	4.8
数 平 均 分 子 量 (10 ⁴)	5.1	8.0	11.3
ポ リ マ - 鎖 数 (10 ⁻⁴ mol/l)	0.34	0.76	0.44

表 8 4 PCW-42 の運転計画

条件番号	I	II
実験条件		
反 応 圧 力 (Kg/cm ² ・G)	300	
反 応 温 度 (°C)	30	
平 均 線 量 率 (10 ⁵ R/hr)	1.2	未 定
エチレン送 入 量 (Kg/hr)	3	(I の結果による)
媒 体 送 入 量 (l/hr)	13	
媒体中の第3ブタノール濃度 (wt%)	83	
エチレンモル分率 (-)	0.33	
第3ブタノールモル分率 (-)	0.37	
平 均 滯 留 時 間 (hr)	0.5	
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	20	

表 8 5 PCW-42 の運転条件と結果

実験条件と結果	実験番号	
	PCW-42-1	PCW-42-2
反 応 圧 力 ($\text{Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	3 0 0	3 5 0
反 応 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	3 8	3 8
平 均 線 量 率 ($10^5 \text{ R}/\text{hr}$)	1.2	1.2
エチレンモル分率 (-)	0.33	0.33
第3ブタノールモル分率 (-)	0.37	0.37
平 均 滞 留 時 間 (hr)	0.6	0.8
掻 取 羽 根 回 転 数 (rpm)	2 0	2 0
スラリー中のポリマー濃度 (g/ℓ)	6	1 5
空 時 収 率 ($\text{g}/\ell \cdot \text{hr}$)	7.8	1 5
数 平 均 分 子 量 (10^4)	3	2.6
ポ リ マ ー 鎖 数 ($10^4 \text{ mol}/\ell$)	1.5 6	4.6

表 8.6 直液循環法による実験データの総括

PCW No.	Press (Kg/cm ²)	Temp (°C)	Flow Rate C ₂ H ₄ (Kg/hr)	Flow Rate i-BuOH (ℓ/hr)	X ₀	X _B	θ (hr)	Type of Scraper	Scraping Speed (rpm)	Relative Dose Rate (g/ℓ·hr)	STY (g/ℓ·hr)	M _n × 10 ⁴	Conv (%)	
														M _n × 10 ⁴
32	1	150	18~26	3.05	1.42	0.31	0.37	0.45	None	1	6.5	3.5	186	2.13
2	100	19~26	3.10	1.45	0.33	0.38	0.41	N	-	1	4.1	2.7	15.2	1.32
3	250	17~26	3.1	1.32	0.33	0.36	0.48	Helical	Broken	1	7.7	6.3	1.22	2.48
4	400	21~28	3.05	1.28	0.33	0.36	0.49	Ribbon	Down	1	16.7	10.6	1.58	5.48
5	300	24~28	3.05	1.29	0.33	0.36	0.50	H·R	B·D	1	8.5	6.2	1.37	2.79
6	350	26~29	3.0	1.30	0.33	0.37	0.50	H·R	B·D	1	11.7	6.5	1.80	3.90
7	300	16~26	3.1	1.25	0.34	0.36	0.51	H·R	B·D	1	12.2	7.2	1.70	3.94
8	300	15~27	6.1	2.45	0.34	0.36	0.26	H·R	B·D	1	6.1	4.7	1.30	1.00
9	300	19~28	2.1	1.05	0.30	0.38	0.65	H·R	B·D	1	11.9	4.2	2.83	5.67
10	300	17~25	2.0	1.05	0.29	0.39	0.66	H·R	B·D	0.5	6.4	-	-	3.20
11	300	29~31	3.0	1.33	0.32	0.37	0.49	Anchor	21	1	12.7	6.4	1.98	4.23
12	300	28~30	3.15	1.34	0.33	0.36	0.48	A	21	1	14.1	6.9	2.04	4.48
13	300	30~31	3.0	1.30	0.33	0.36	0.50	A	21	1	14.1	7.0	2.02	4.70
14	300	28~31	3.1	1.36	0.32	0.37	0.48	A	21	1	13.7	-	-	4.42
15	300	28~31	2.95	1.5	0.29	0.38	0.46	A	21	1	9.5	5.4	1.76	3.22
16	300	17~29	5.6	6.7	0.63	0.19	0.50	A	0	1	16.2	12	1.35	2.89
17	300	22~30	3.6	1.41	0.35	0.35	0.45	A	20	1	6.4	4.5	1.42	1.14
18	300	22~30	1.8	9.6	0.28	0.39	0.73	A	20	1	10.5	5.5	1.91	5.83
19	300	22~30	1.3	7.0	0.28	0.39	0.99	A	20	1	17.3	-	-	1.331
20	300	25~30	4.6	1.0	0.49	0.28	0.48	A	20	1	11.7	6.7	1.75	2.54
21	300	25~30	5.25	7.0	0.61	0.21	0.52	A	20	1	12.9	8.9	1.45	2.46
22	300	25~30	6.4	4.0	0.72	0.13	0.53	A	20	1	8.9	7.4	1.20	1.39
23	300	28~30	7.6	2.0	0.89	0.06	0.51	A	20	1	4.7	6.3	0.75	0.62
24	300	23	3.2	1.3	0.33	0.40	0.5	A	105	1	9.9	5.7	1.74	3.09
25	300	19	3.2	1.3	0.33	0.40	0.5	A	~300	1	2.9	1.5	1.93	0.91
26	300	20	3.2	1.3	0.33	0.40	0.5	A	0	1	8.1	5.1	1.59	2.53
27	300	15~17	5.0	2.17	0.33	0.46	0.3	A	20	1	7.8	3.4	2.29	1.56
28	300	25~26	1.5	6.5	0.33	0.46	1.0	A	20	1	25.8	8.3	3.11	17.20
29	150	28	5.9	3.1	0.8	0.10	0.5	A	20	1	2.76	3.1	0.89	0.47
30	150	27	4.1	8.7	0.5	0.30	0.5	A	20	1	3.72	3.35	1.11	0.91
31	300	25	1.0	4.3	0.33	0.46	1.0	A	20	1	16.35	6.80	2.40	16.35

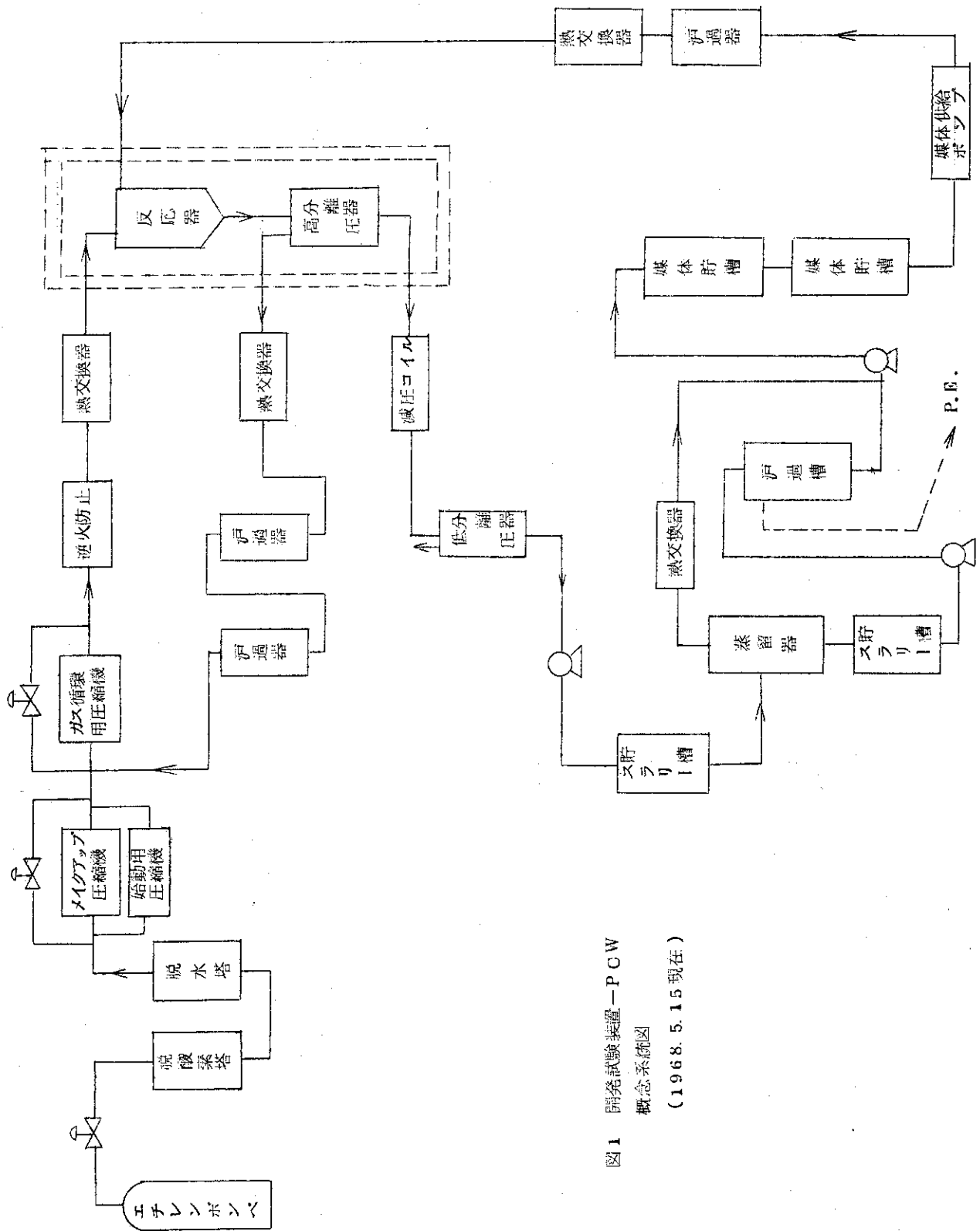


図1 開発試験装置—P.C.W.
概念系統図
(1968. 5. 15 現在)

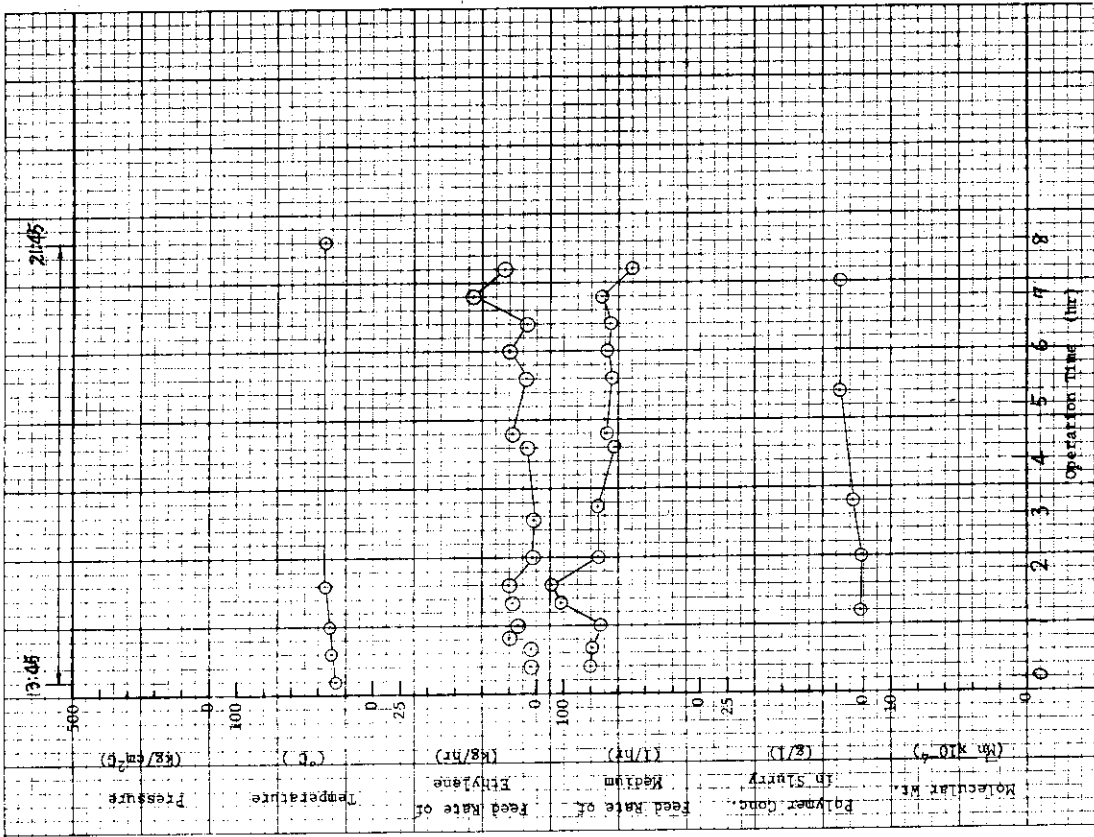


図 3 PCW-2 の運転データ

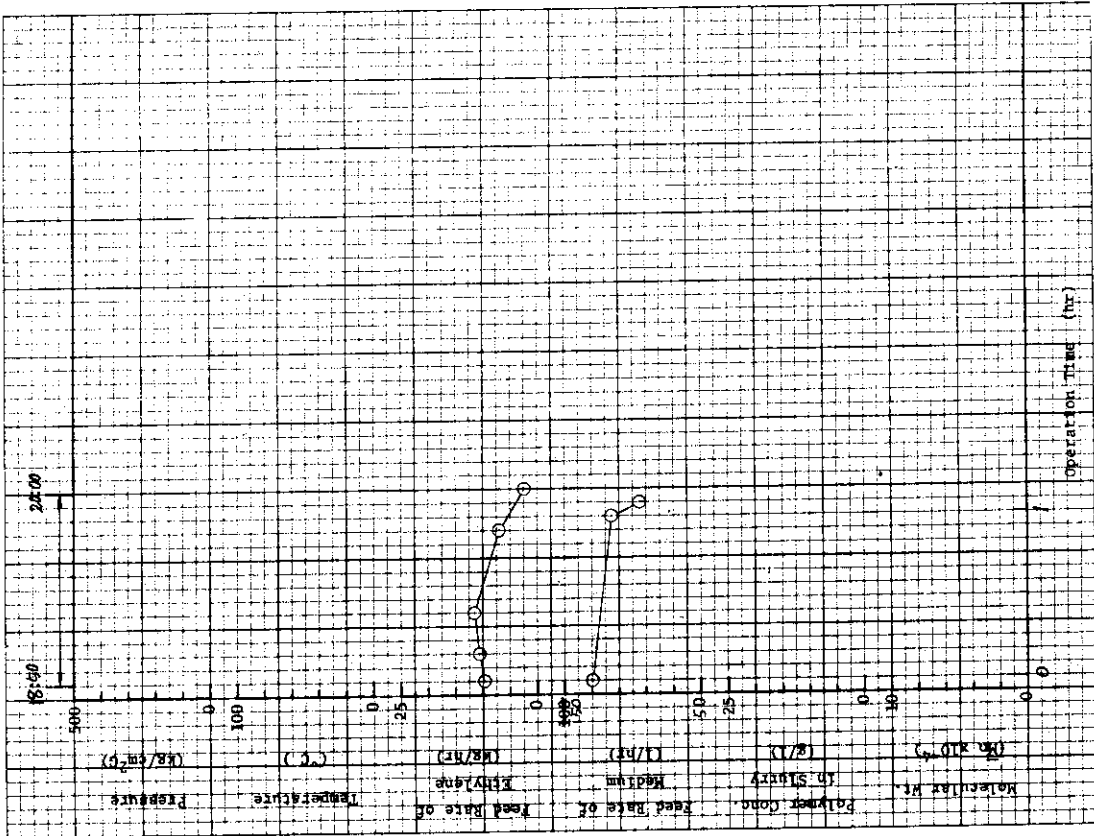


図 2 PCW-1 の運転データ

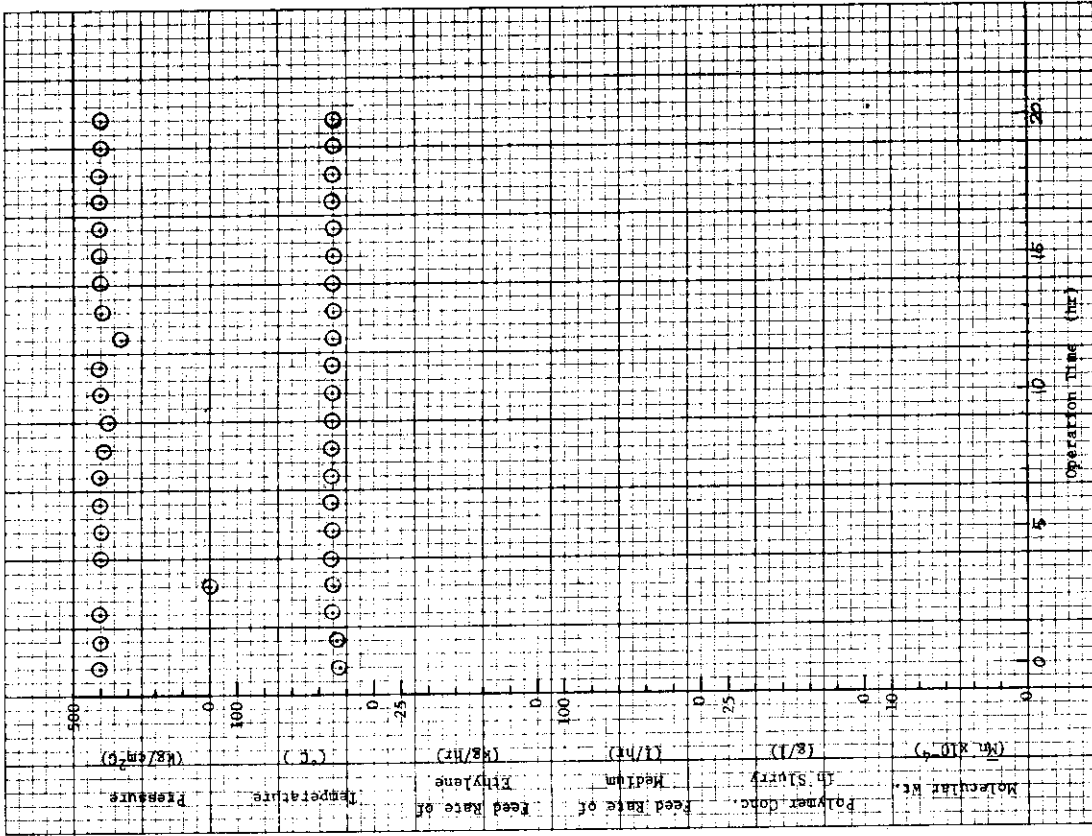


図 5 POW-4 の運転データ

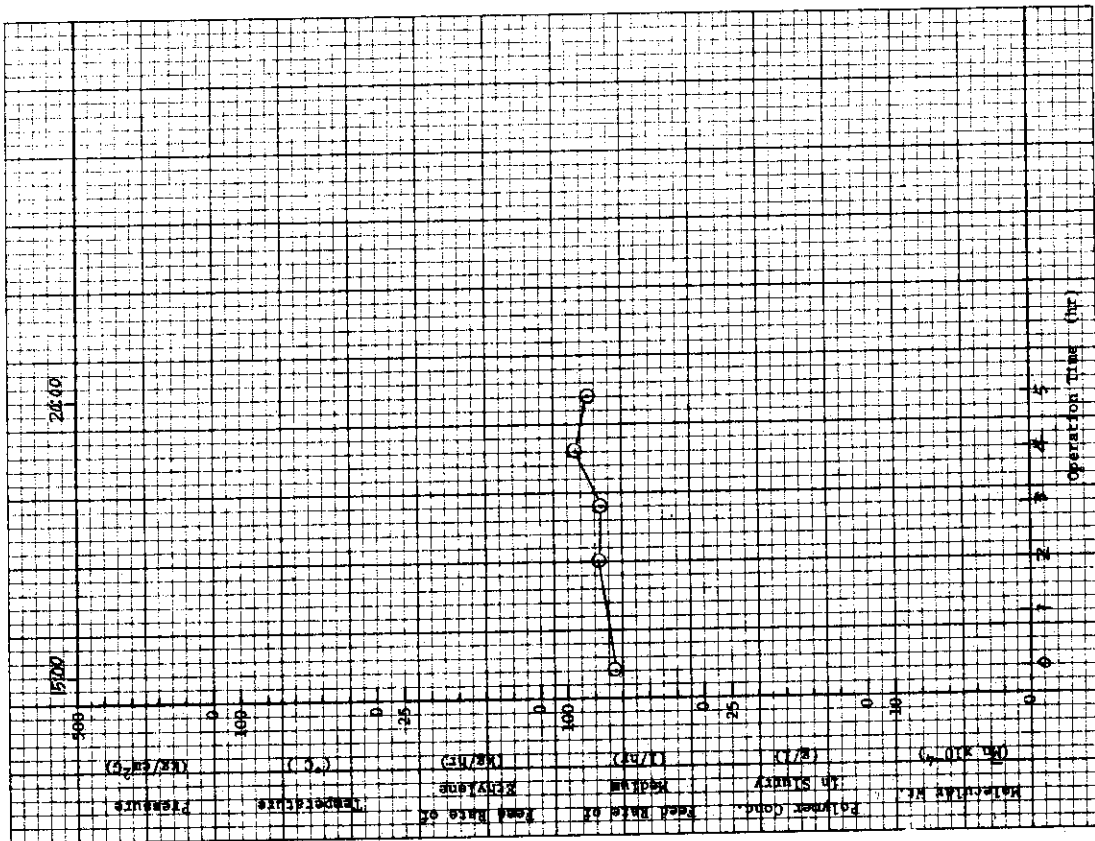


図 4 POW-3 の運転データ

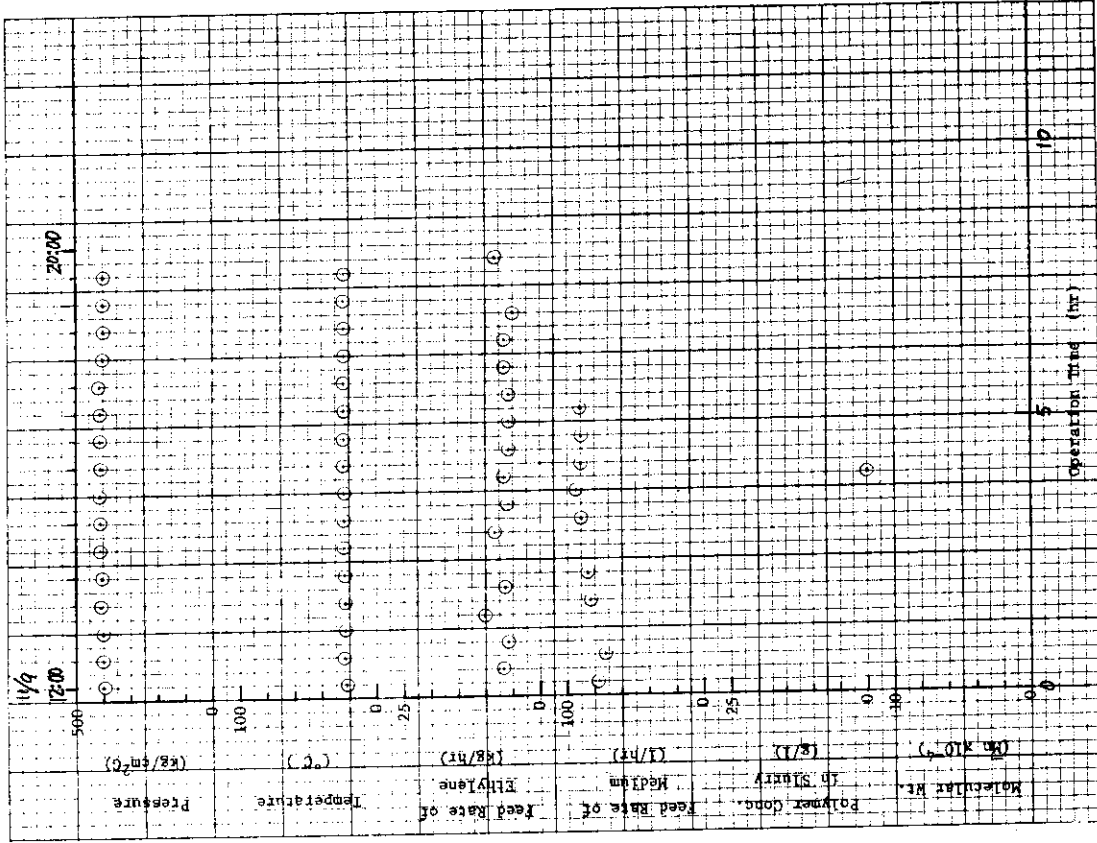


図 7 PCW-6 の運転データ

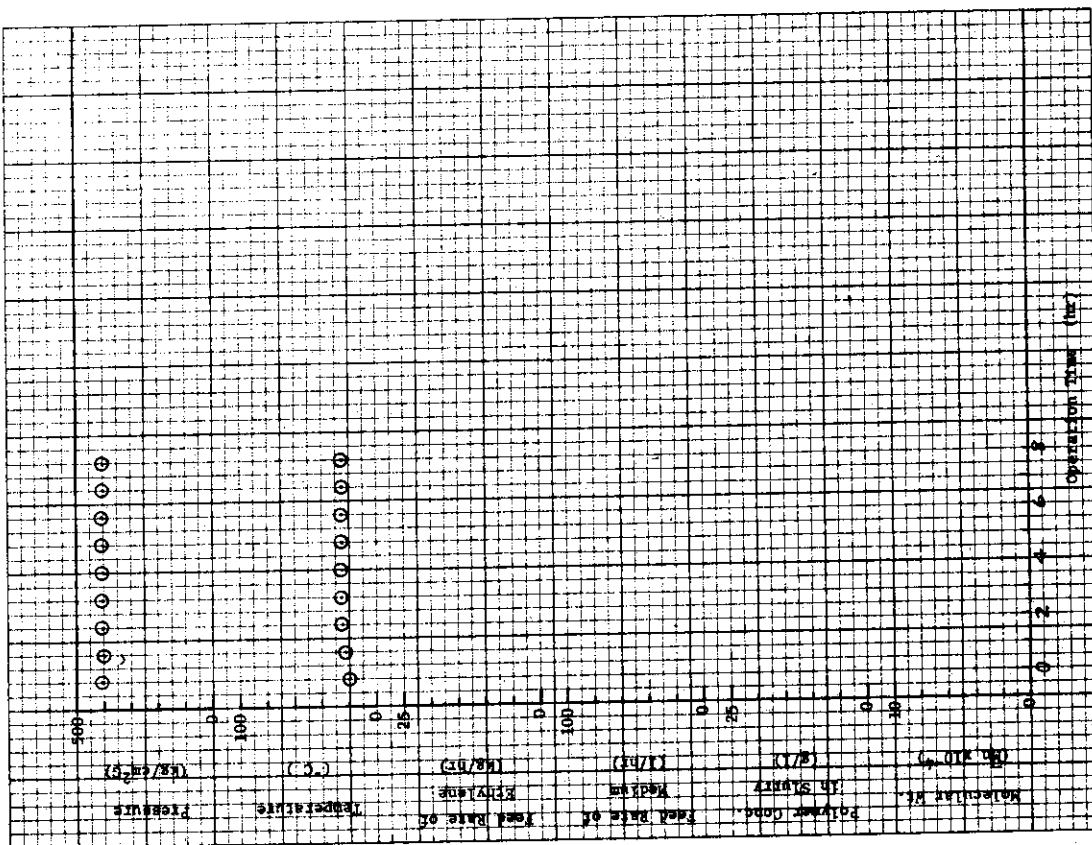


図 6 PCW-5 の運転データ

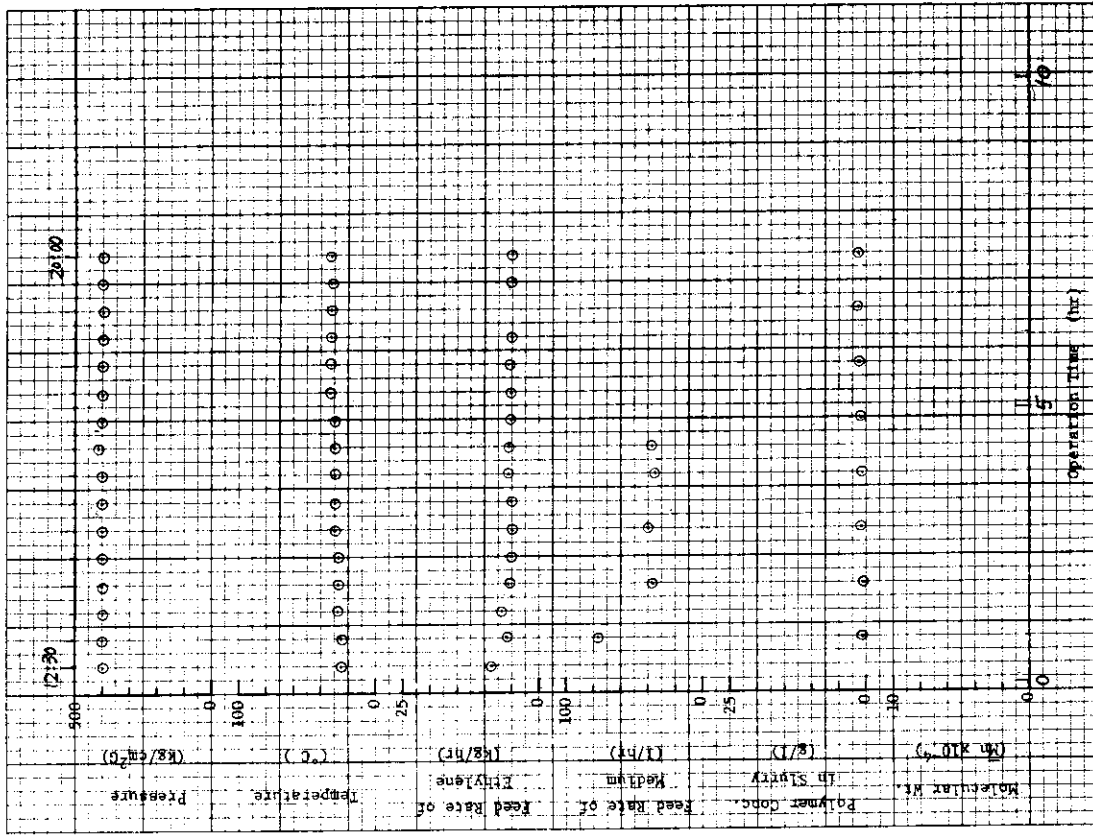


図 9 PCW-8 の運転データ

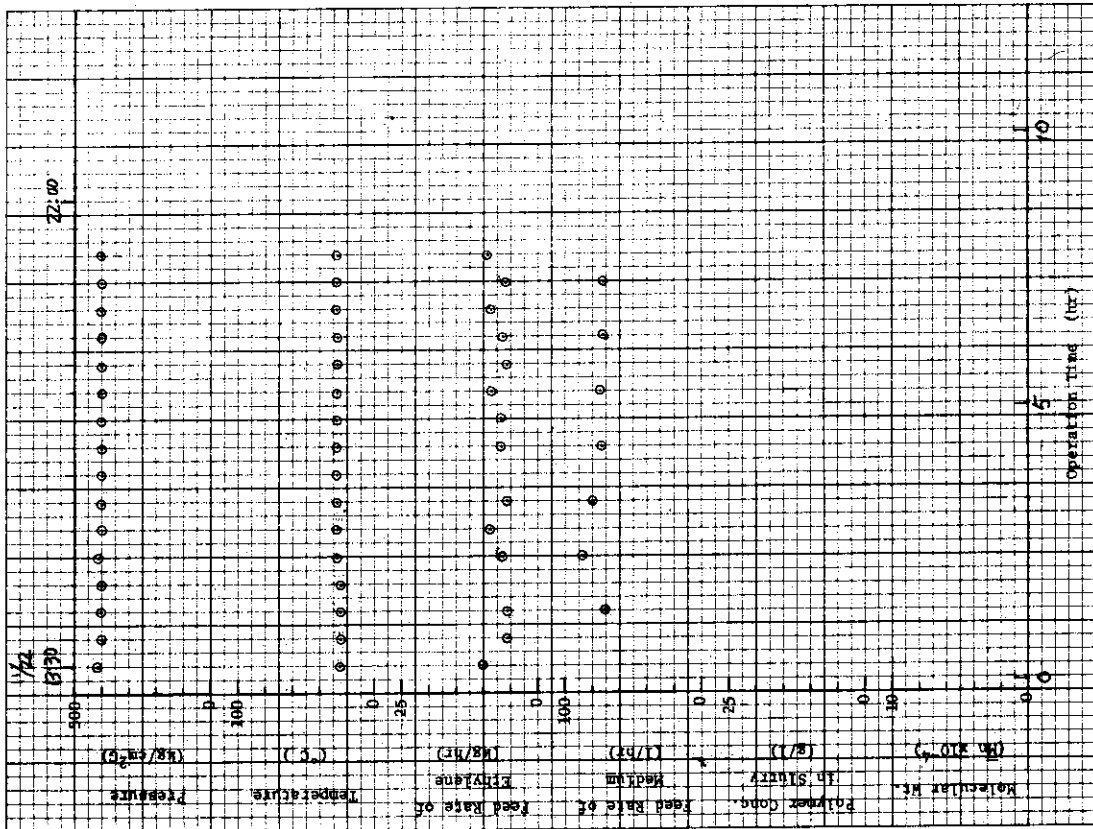


図 8 POW-7 の運転データ

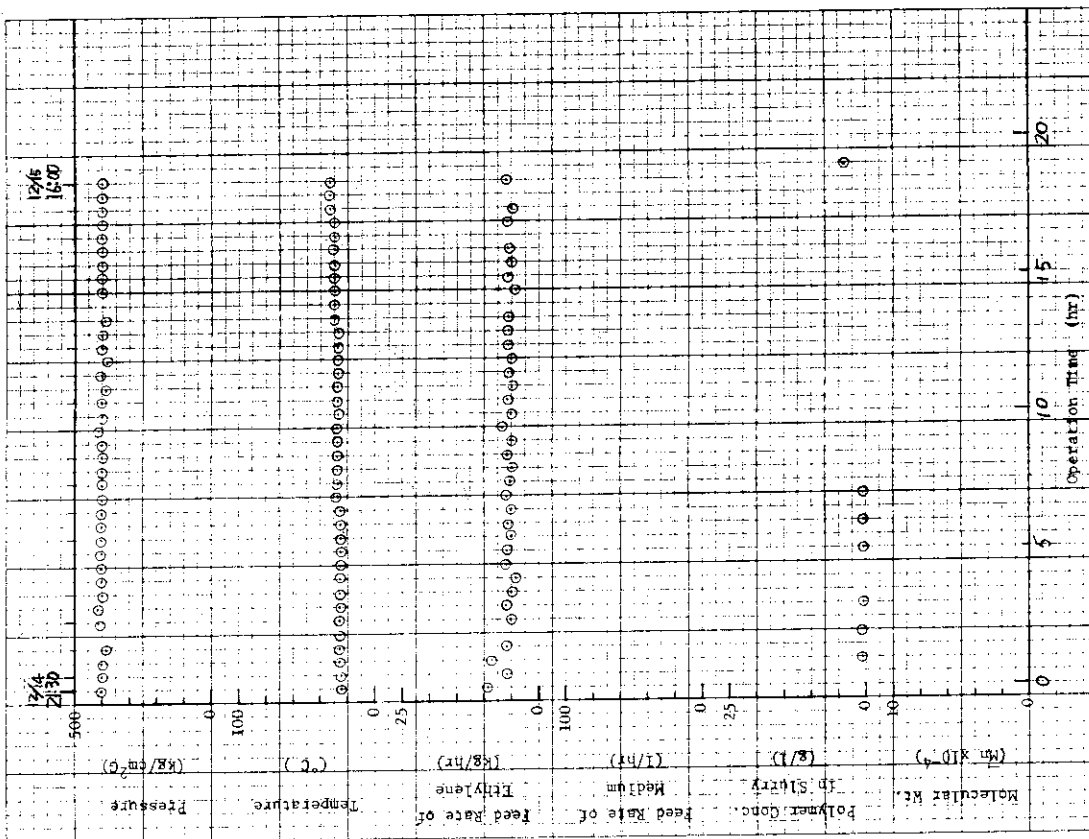


図 11 PCW-10 の運転データ

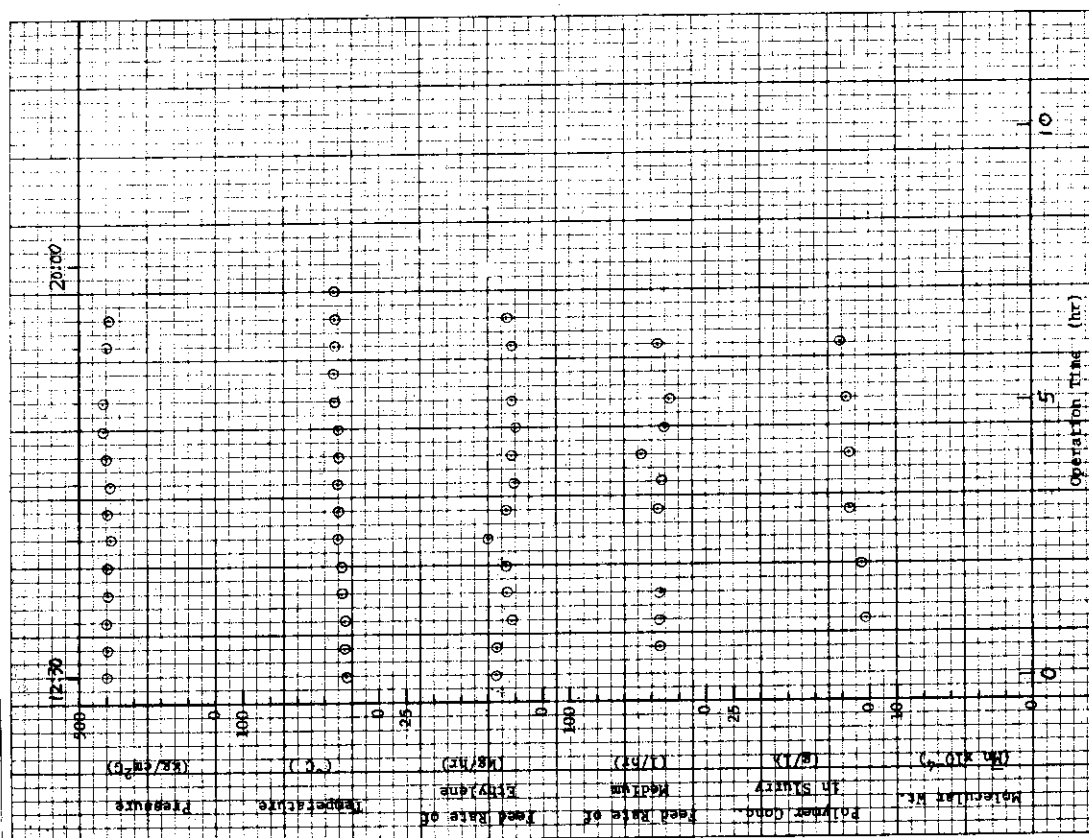


図 10 PCW-9 の運転データ

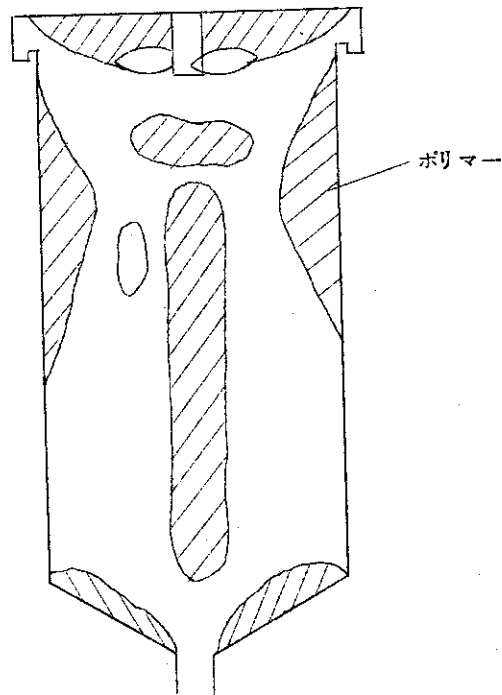


図12 ポリマーの付着状況 (PCW-10)

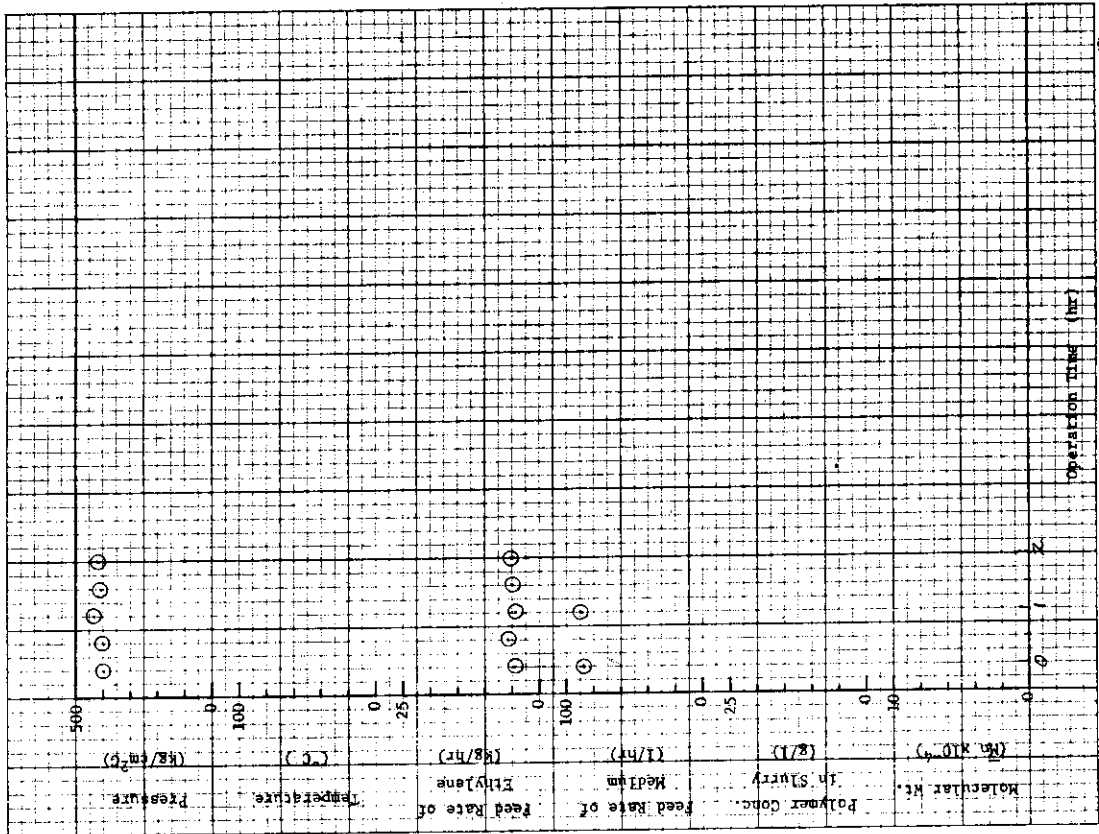


図 14 PCW-12-2 の運転データ

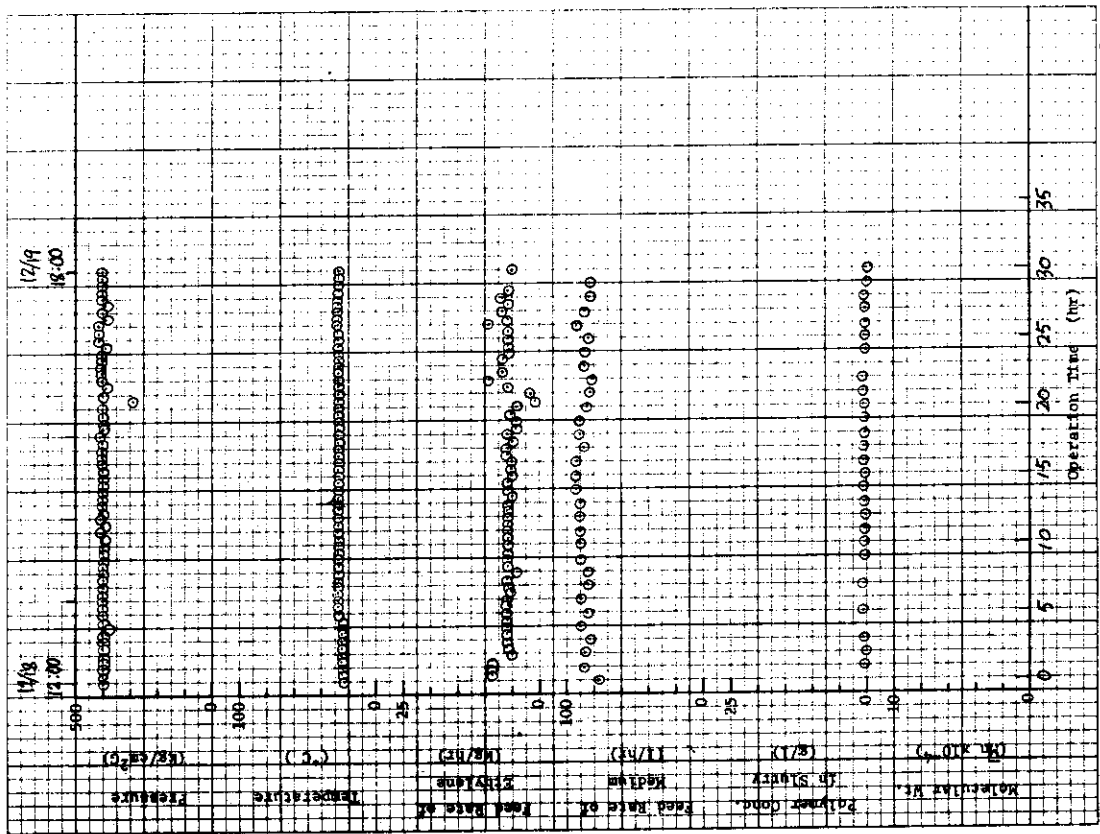


図 13 PCW-11 の運転データ

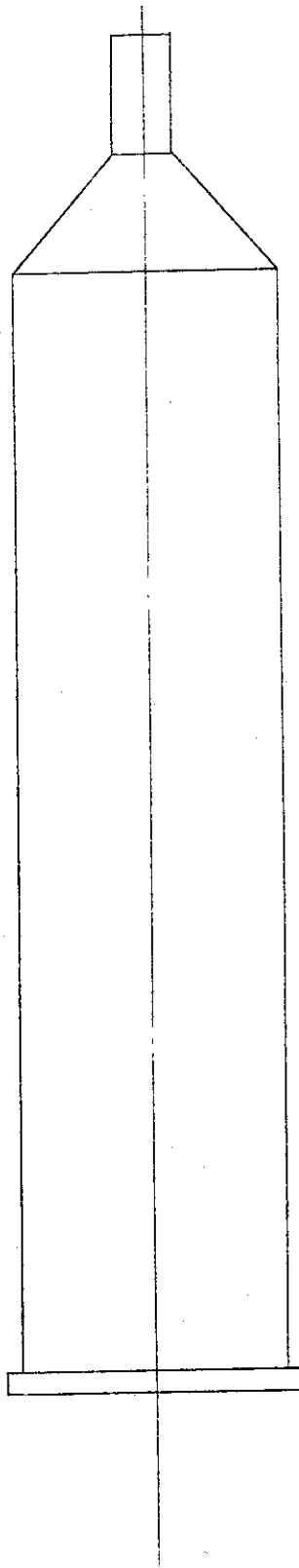


図15 反応器内挿スリーブ

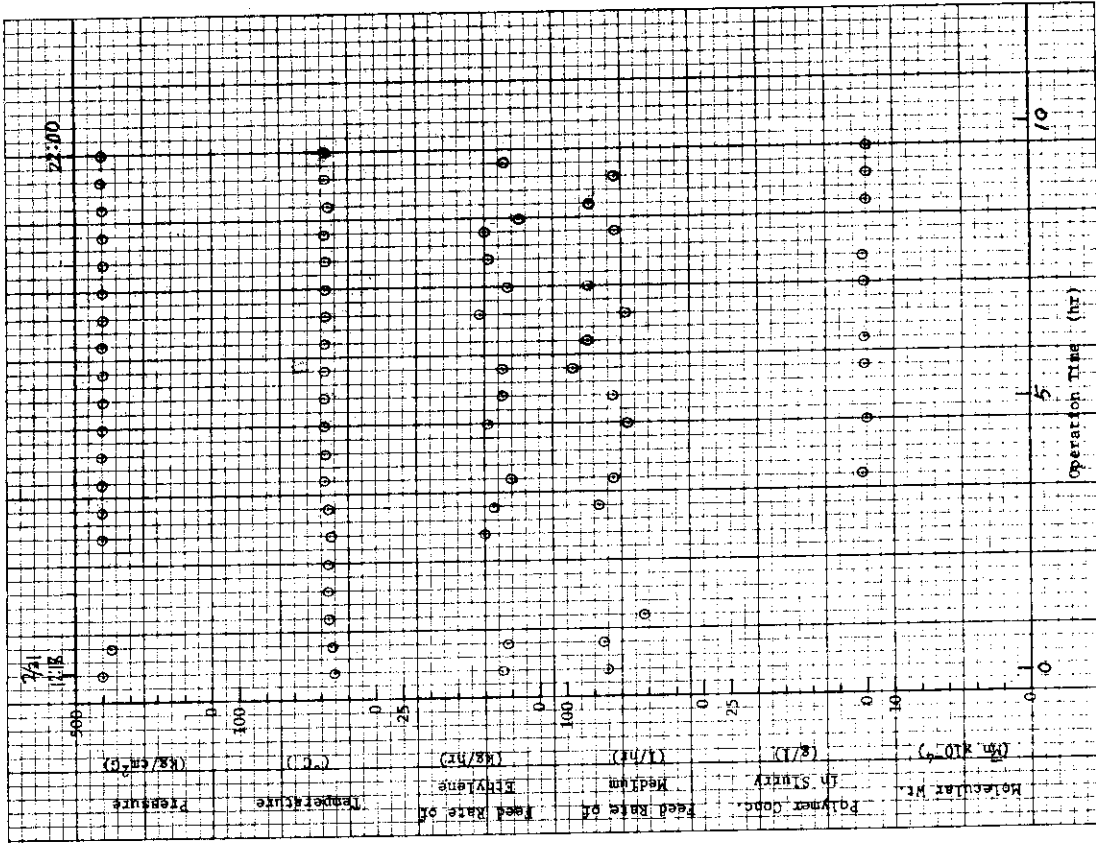


図 17 PCW-14 の運転データ

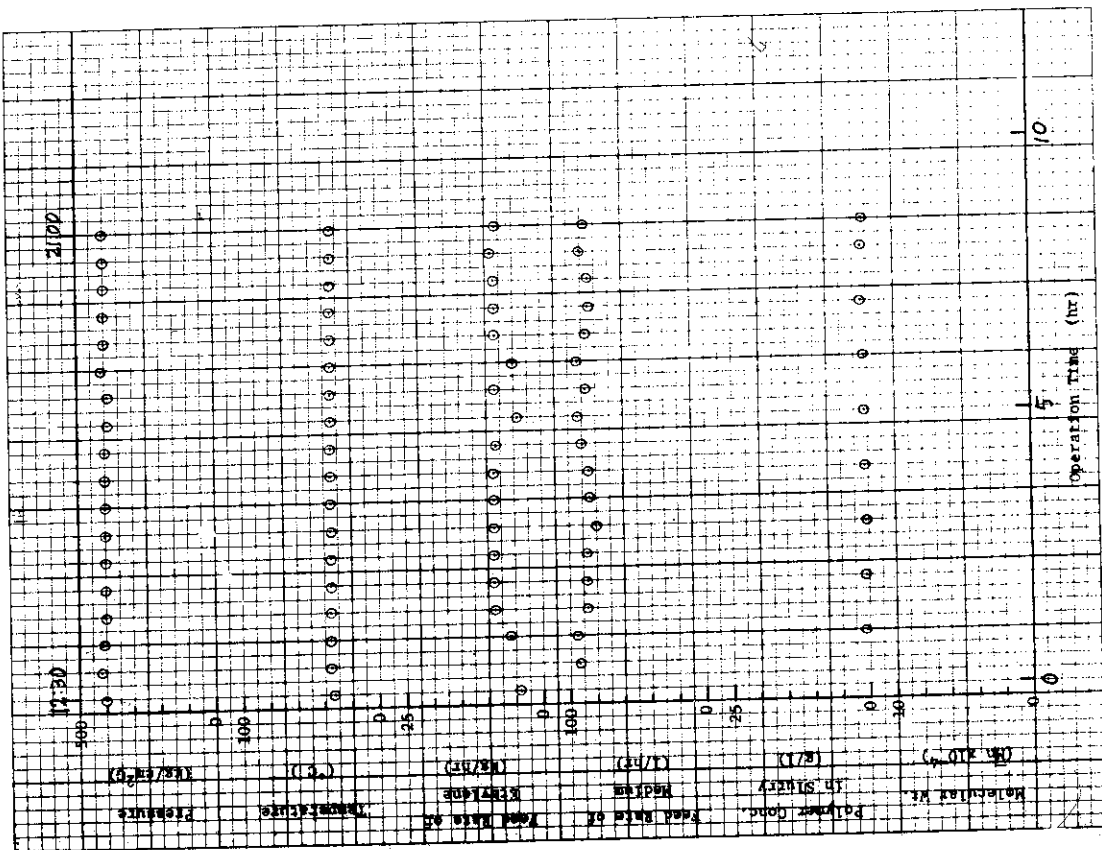


図 16 PCW-13 の運転データ

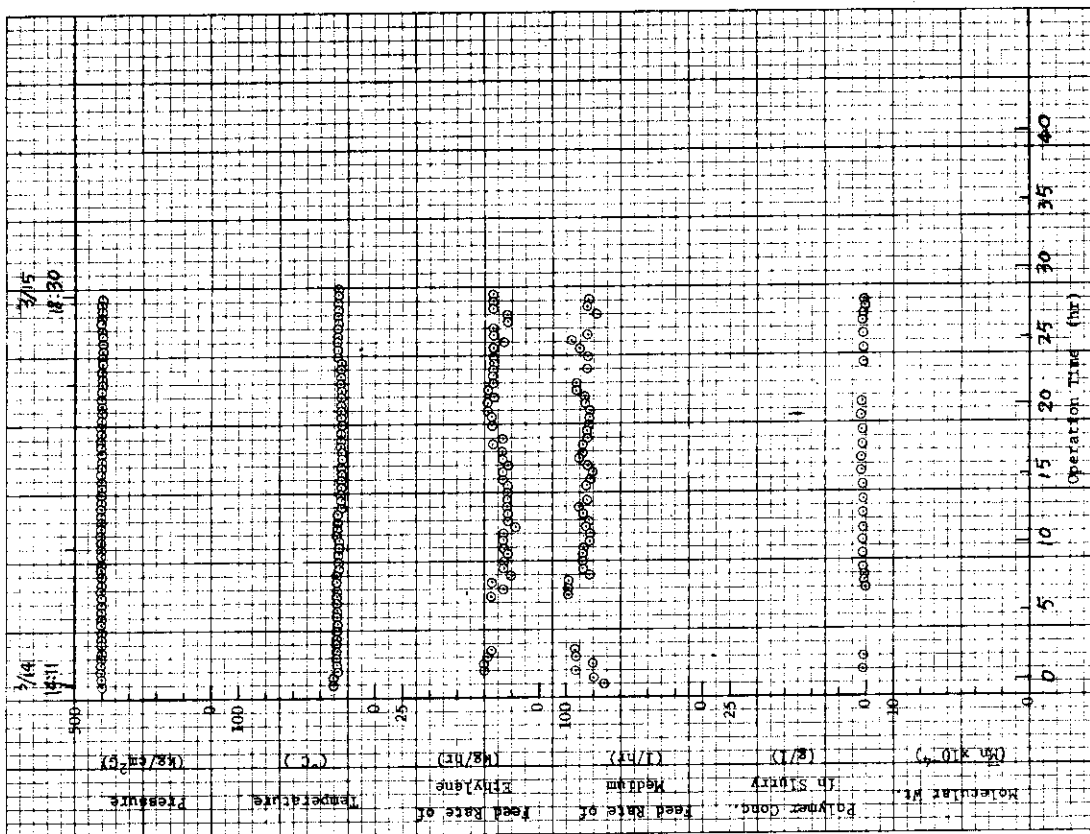


図 19 PCW-16 の運転データ

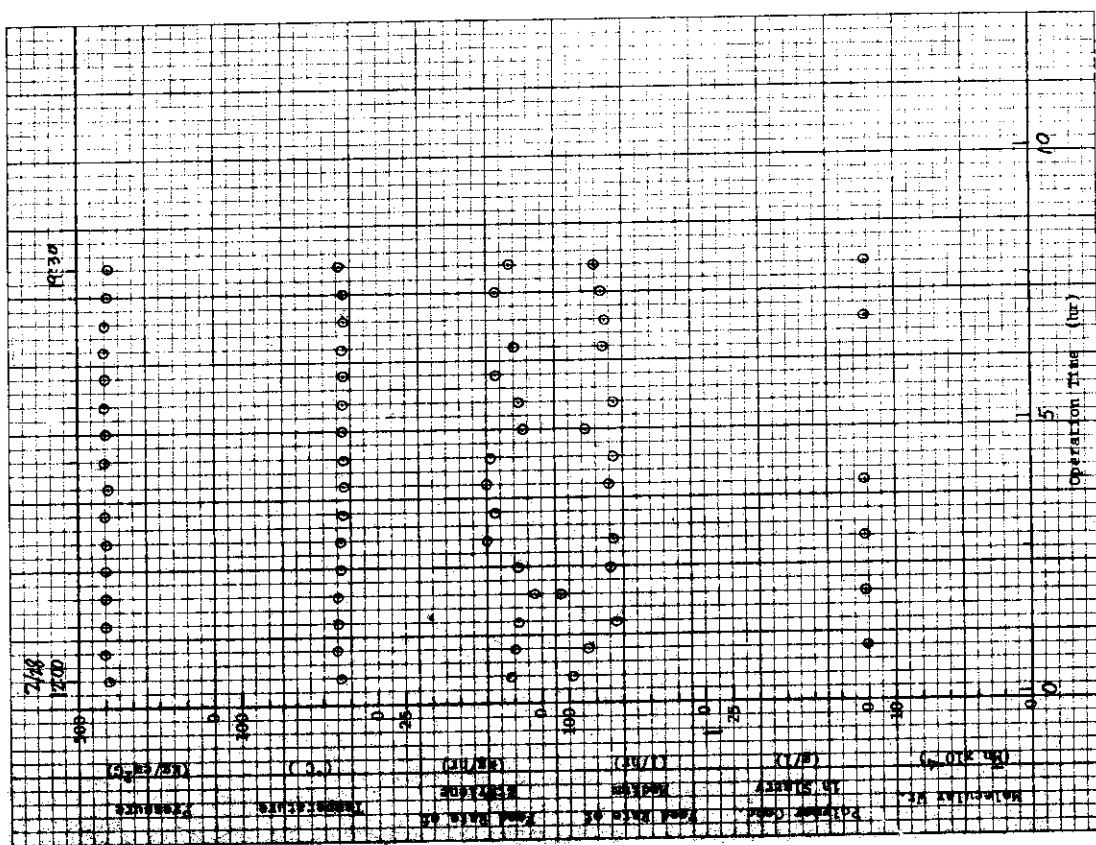


図 18 PCW-15 の運転データ

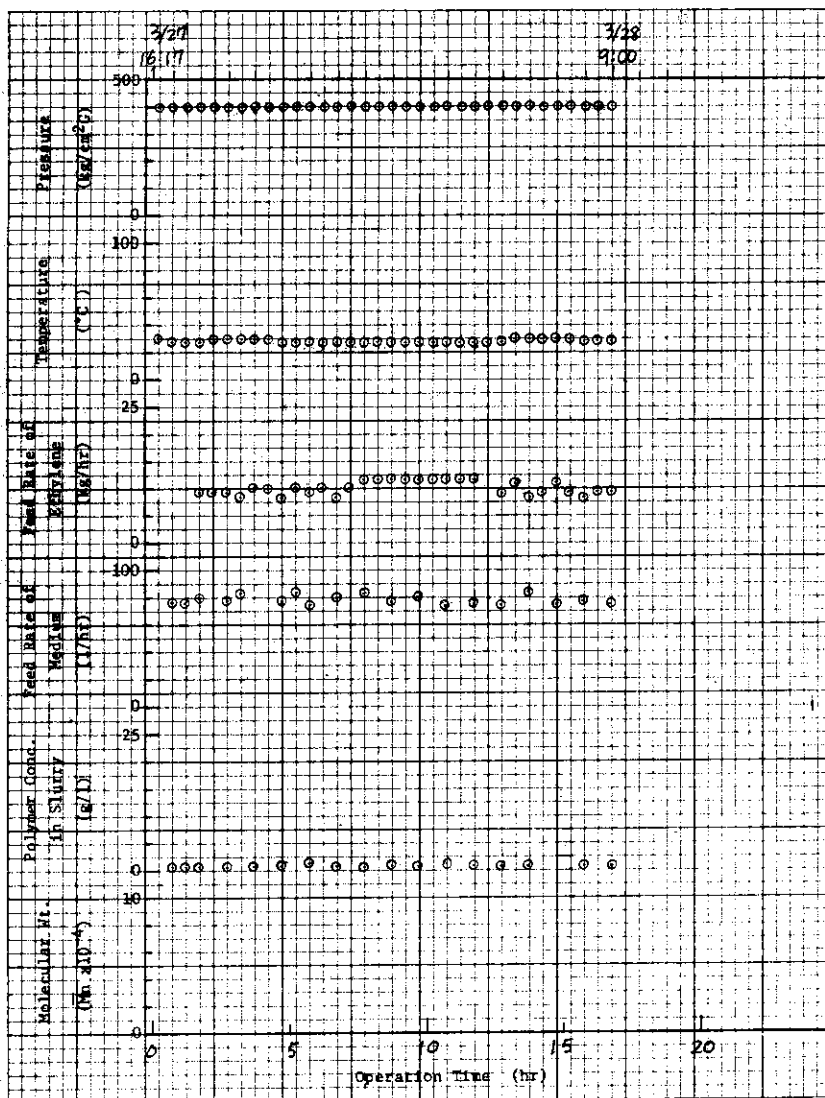


図 20 PCW-17 の運転データ

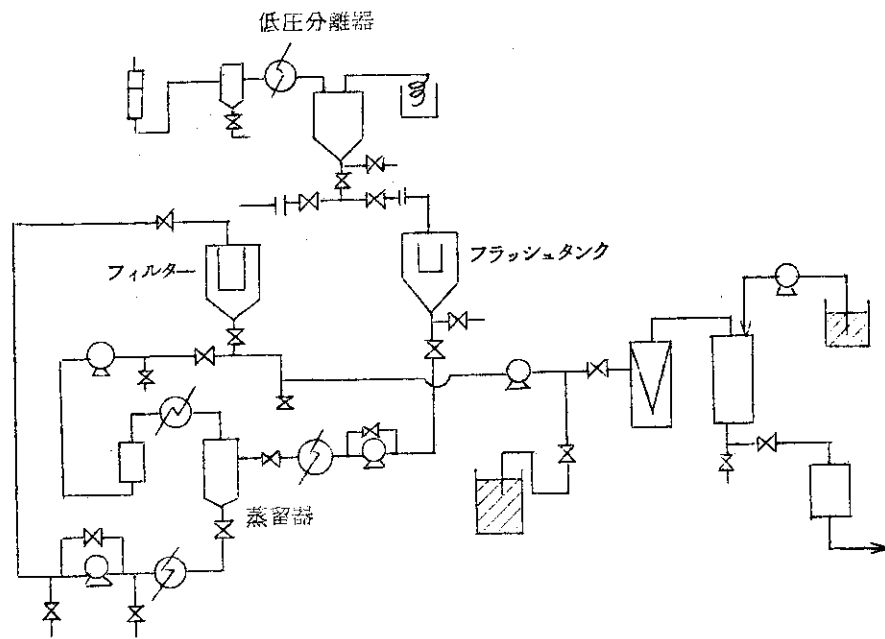


図21 スラリー後処理系統図

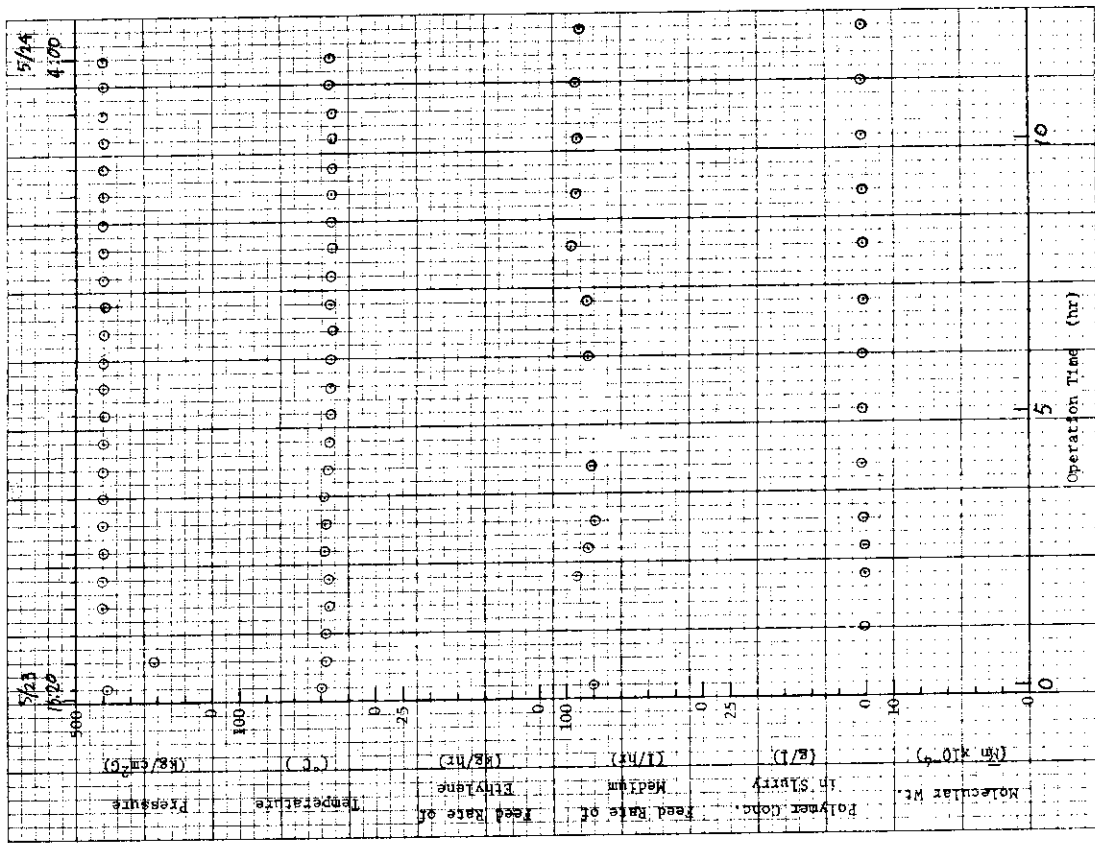


図 23 PCW-19 の運転データ

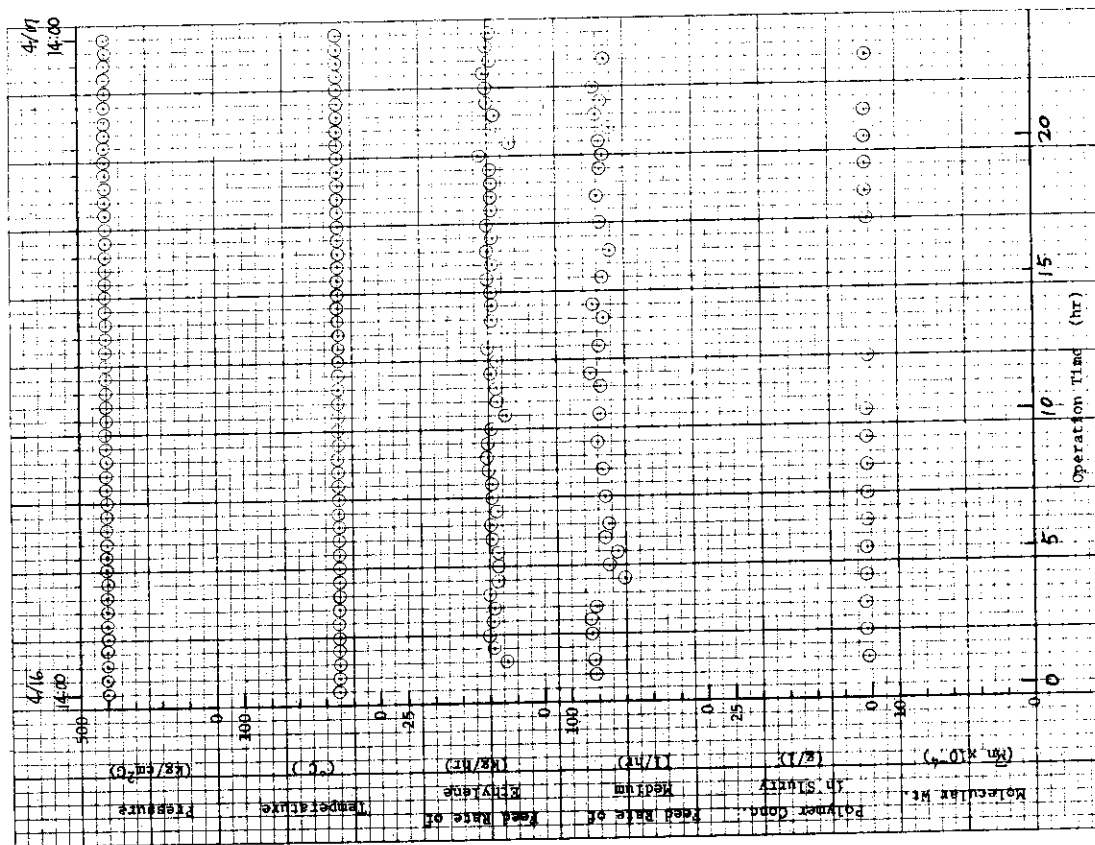


図 22 PCW-18 の運転データ

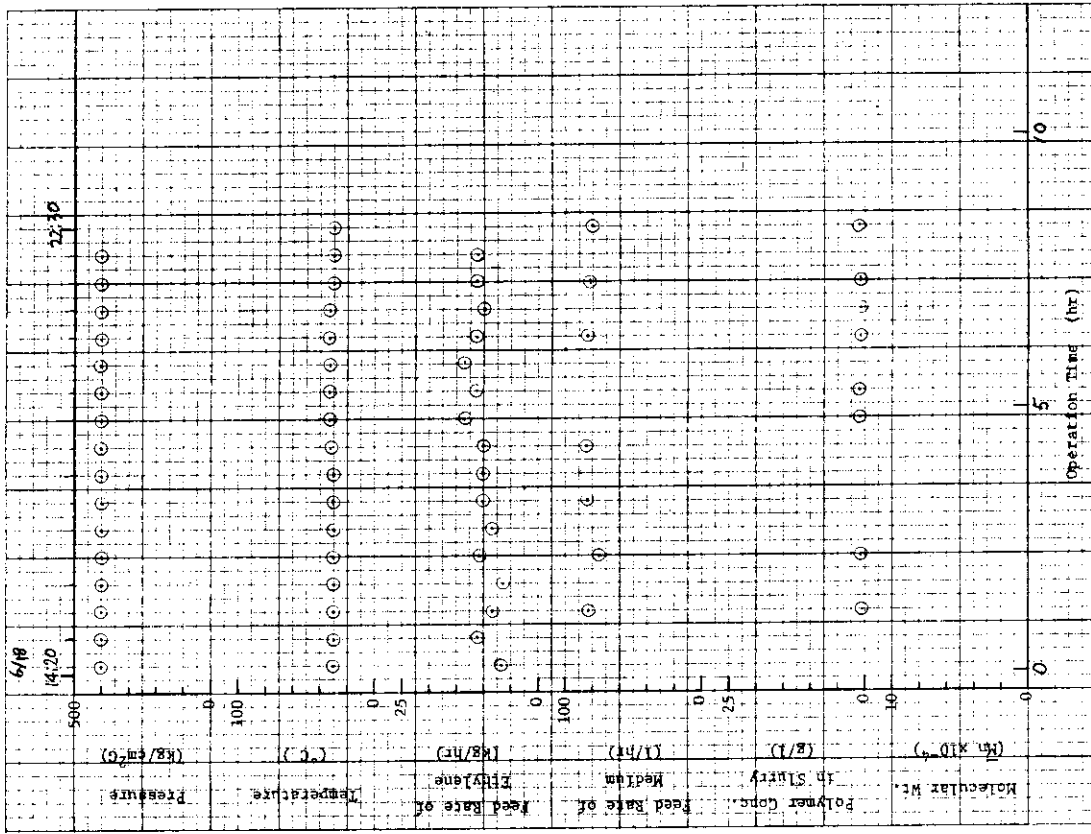


図 25 PCW-21 の運転データ

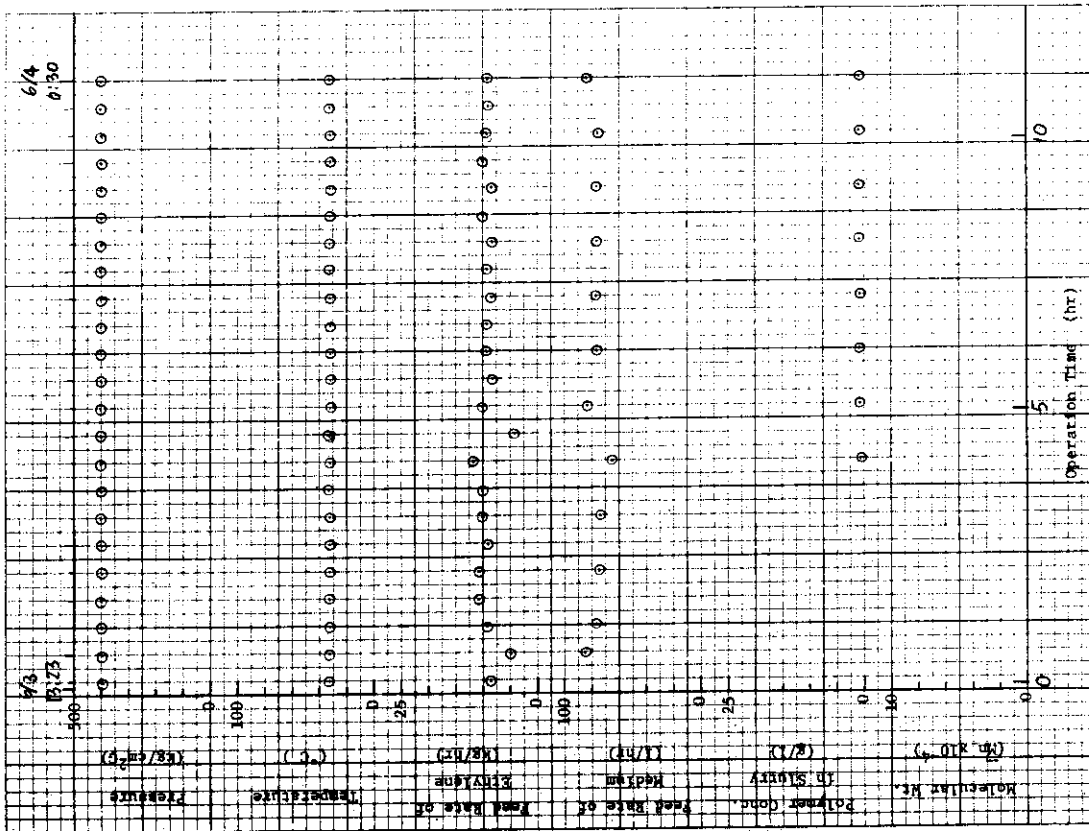


図 24 PCW-20 の運転データ

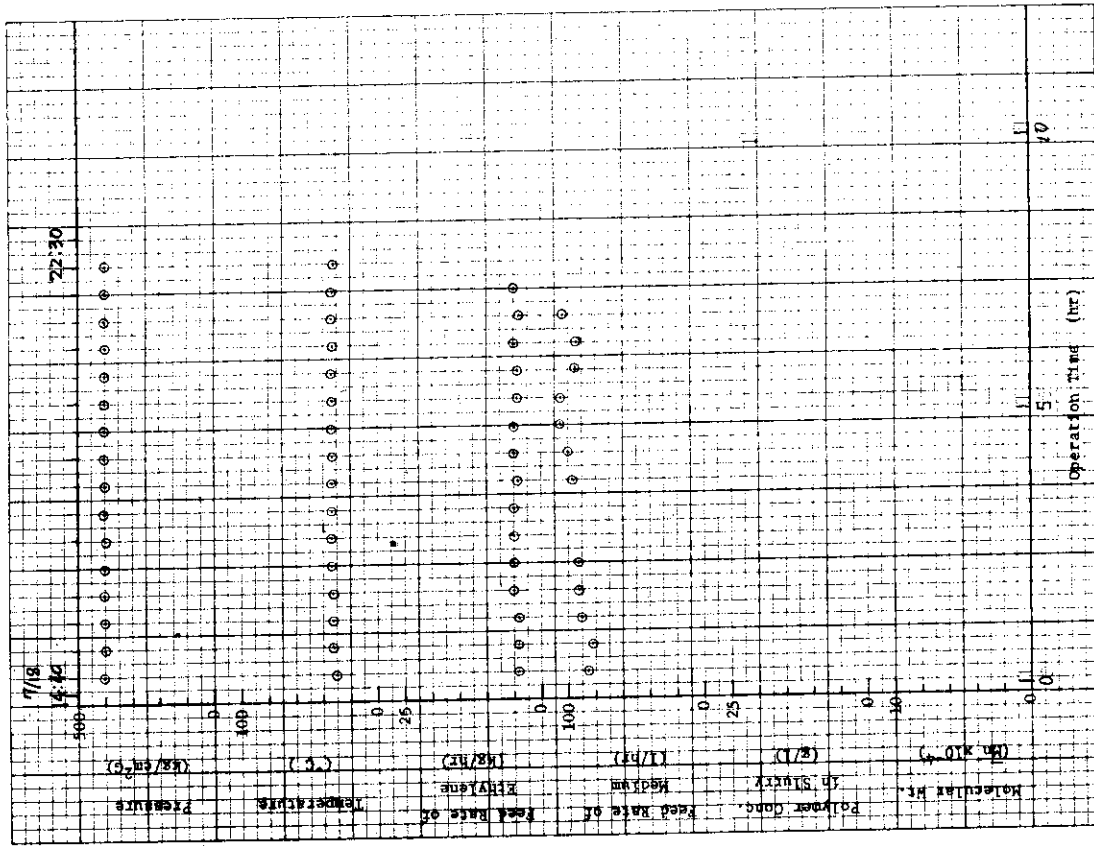


図 27 POW-23 の運転データ

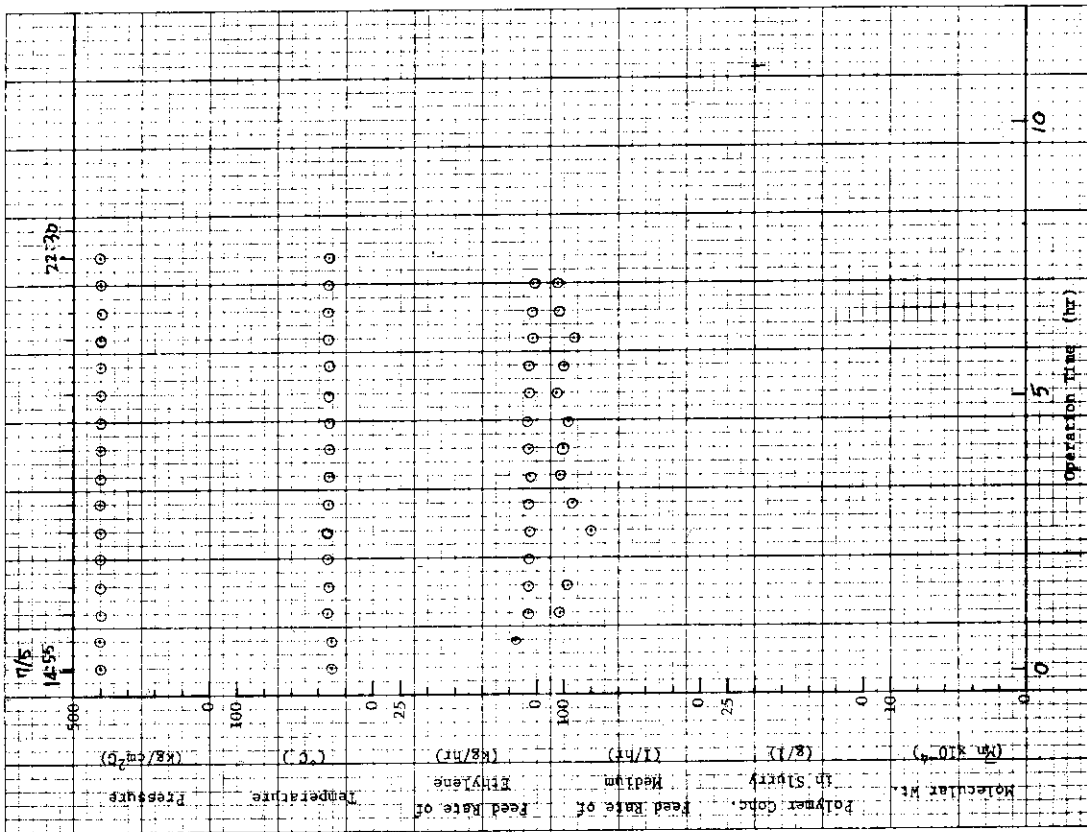


図 26 POW-22 の運転データ

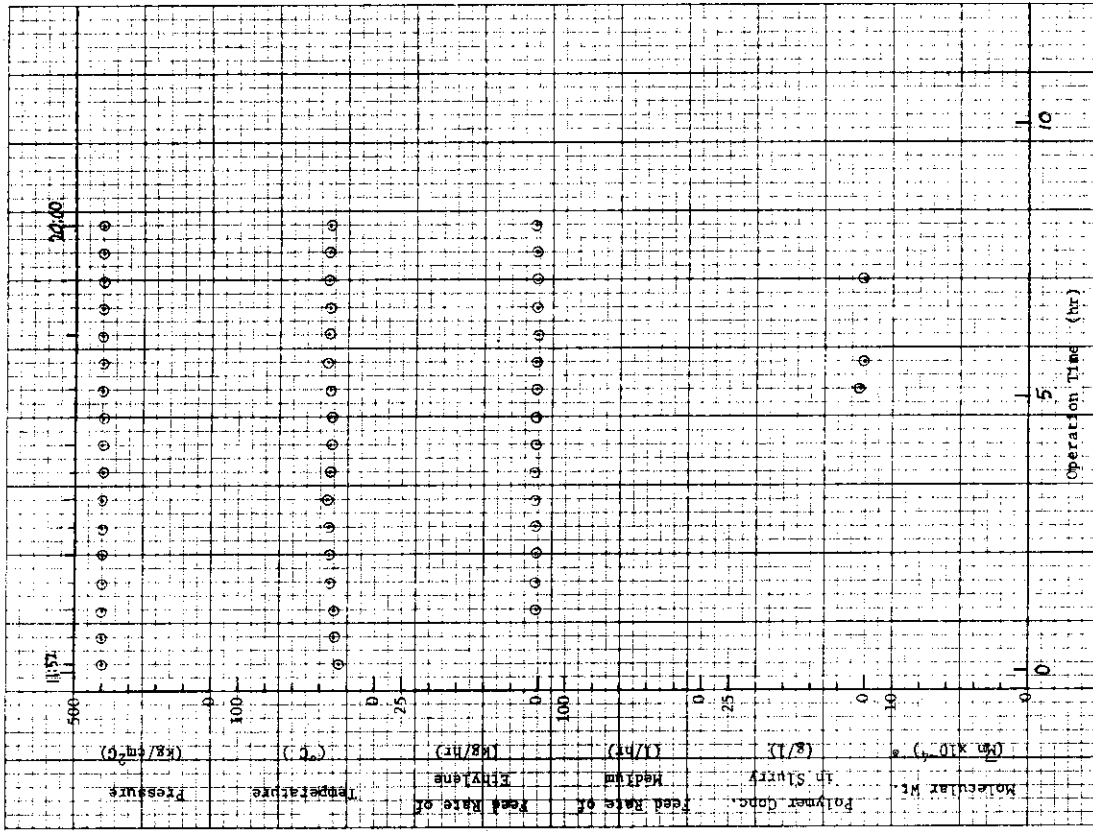


図 29 PCW-25 の運転データ

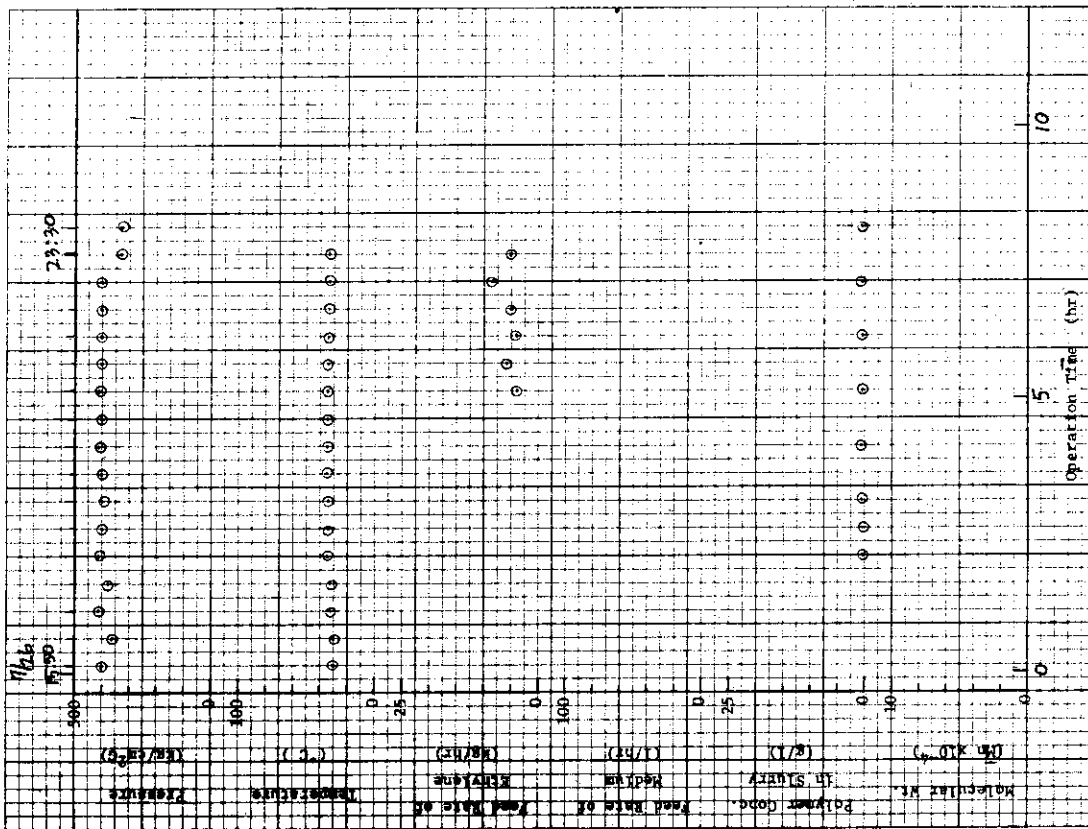


図 28 PCW-24 の運転データ

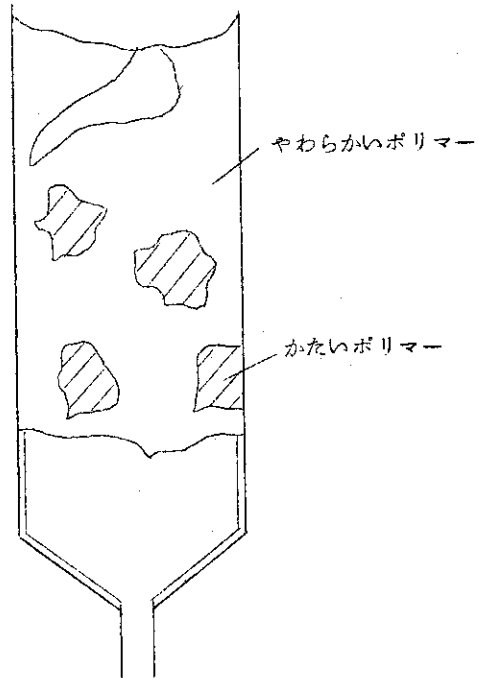


図30 ポリマーの付着状況(PCW-25)

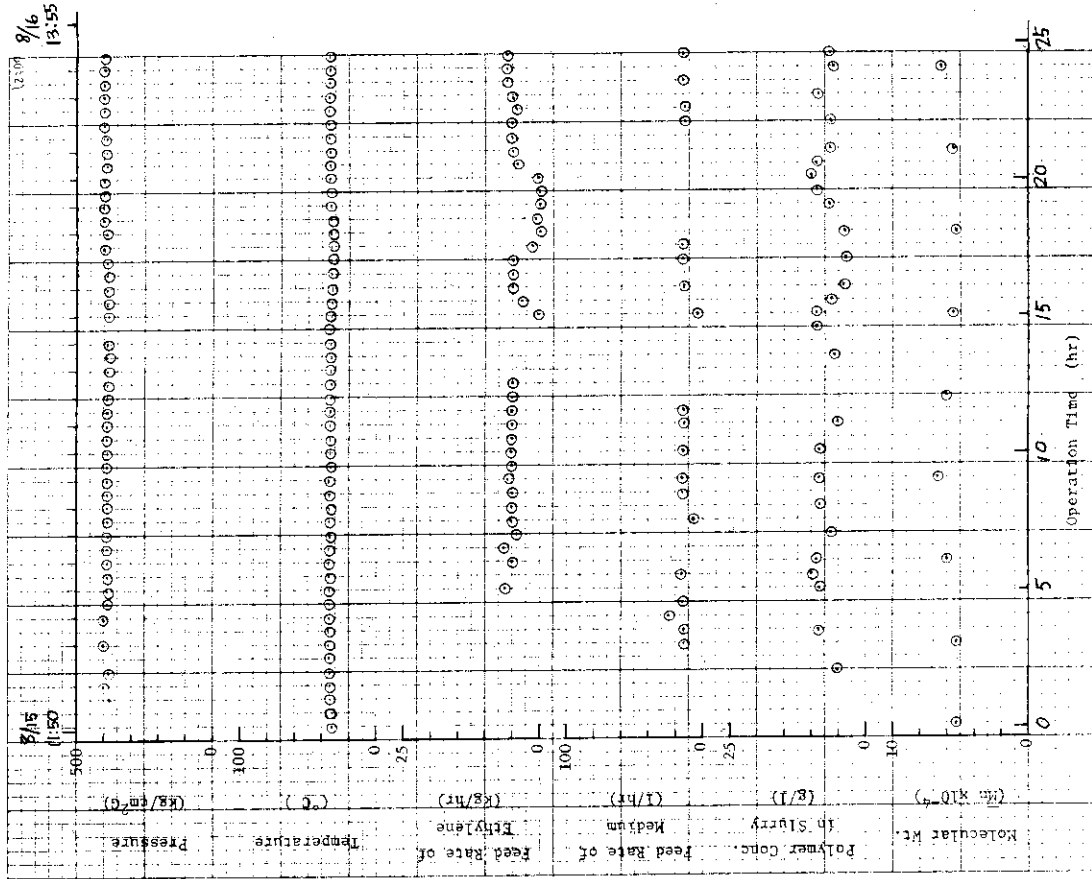


図 32 PCW-27 の運転データ

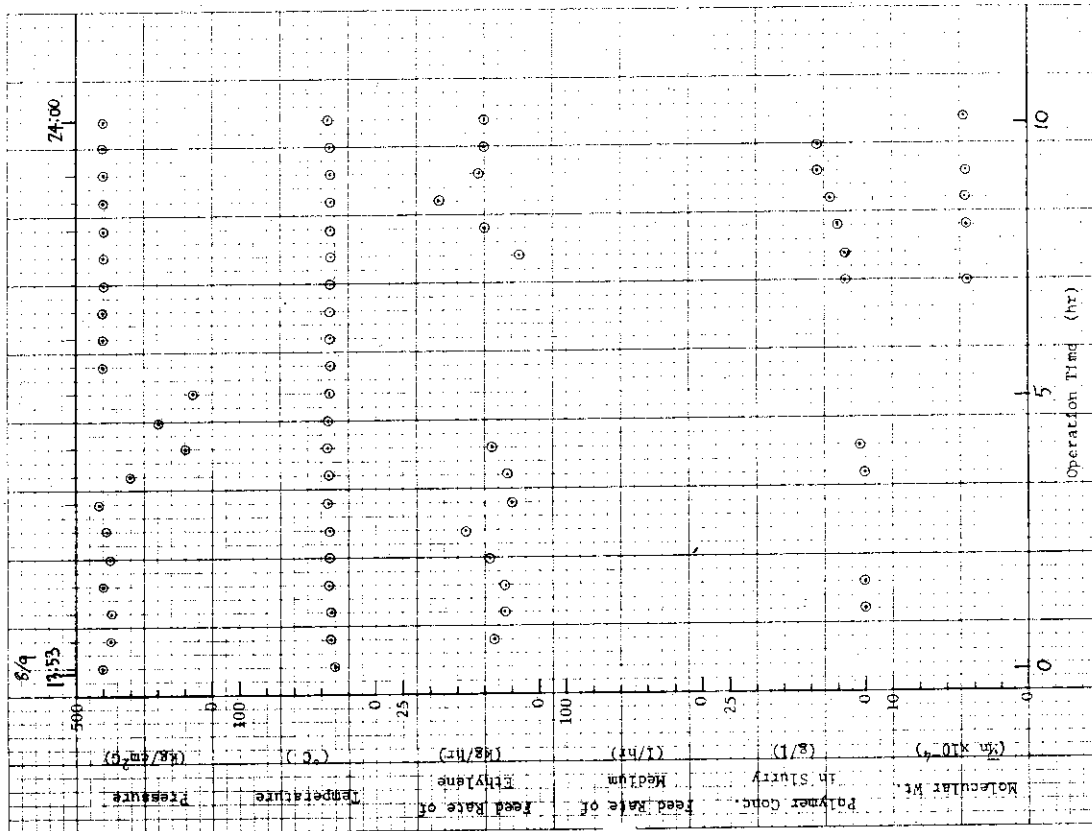


図 31 PCW-26 の運転データ

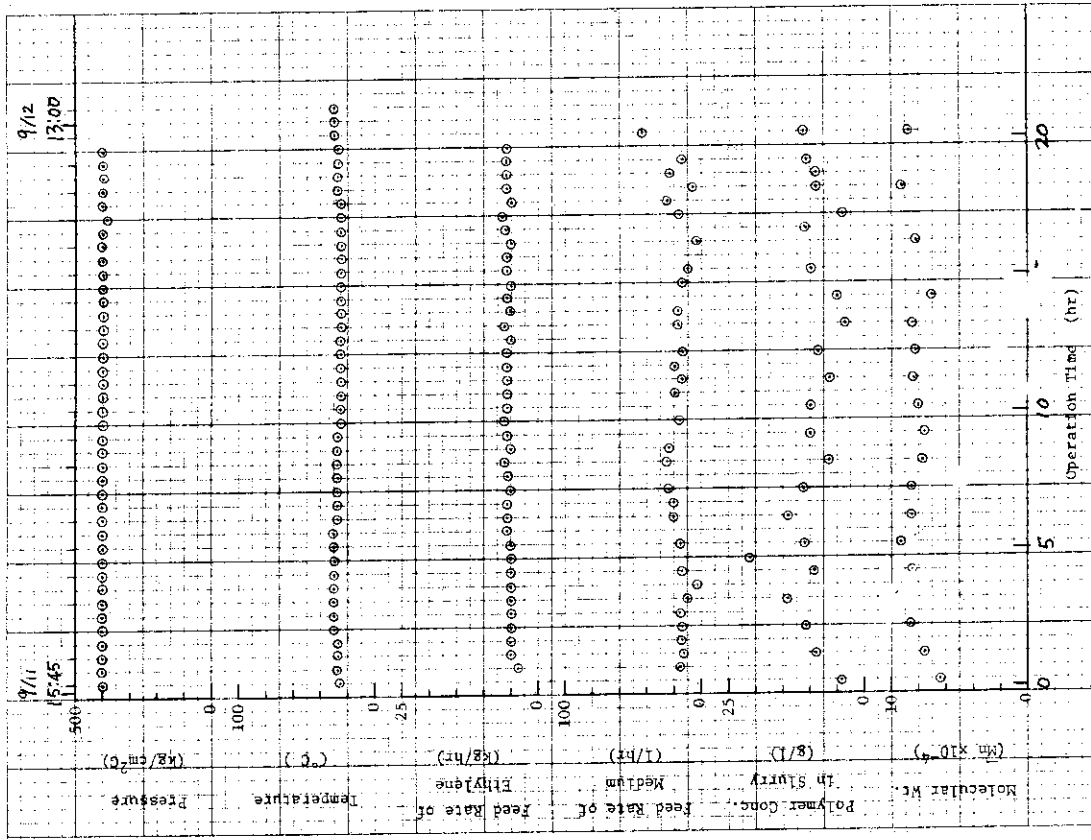


図 34 PCW-29 の運転データ

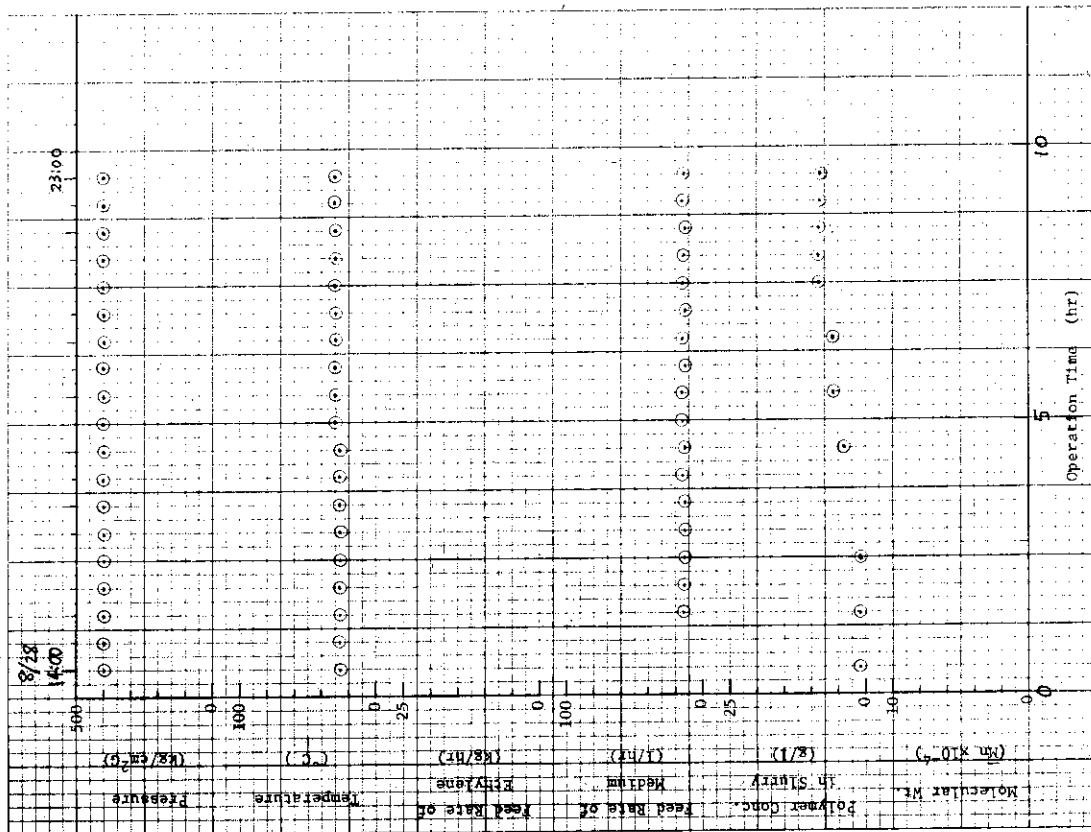


図 33 PCW-28 の運転データ

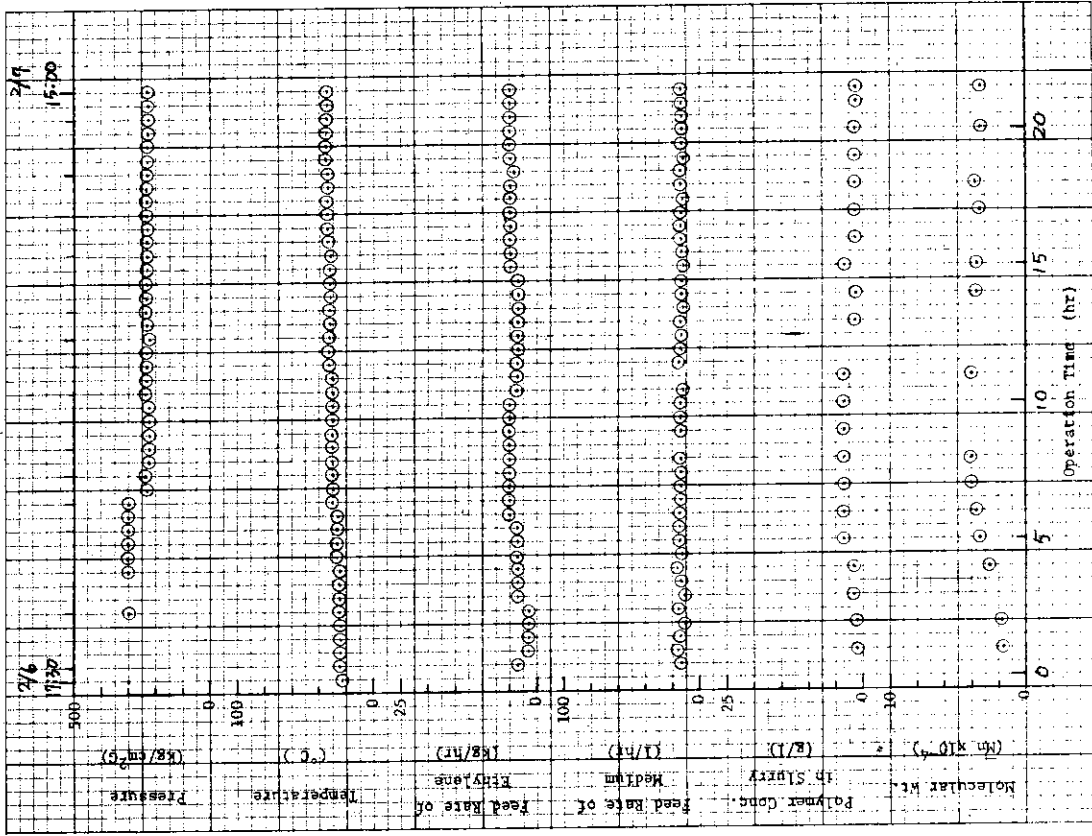


図 36 PCW-31 の運転データ

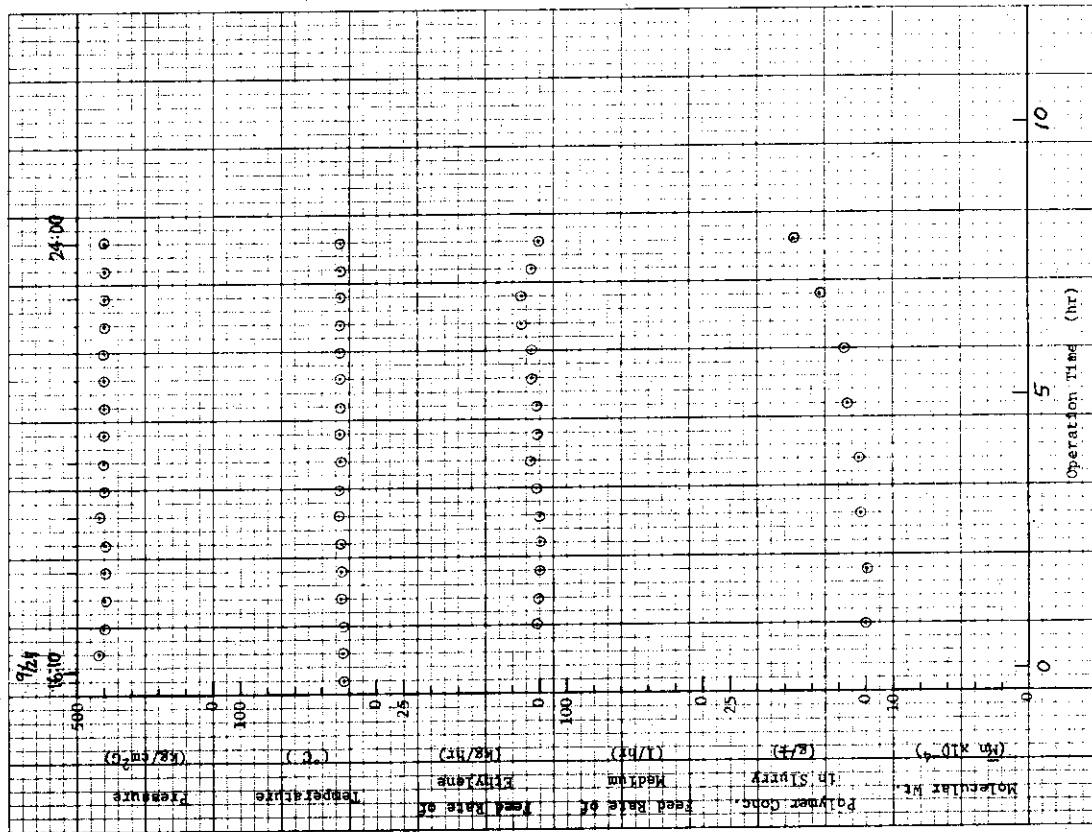


図 35 PCW-30 の運転データ

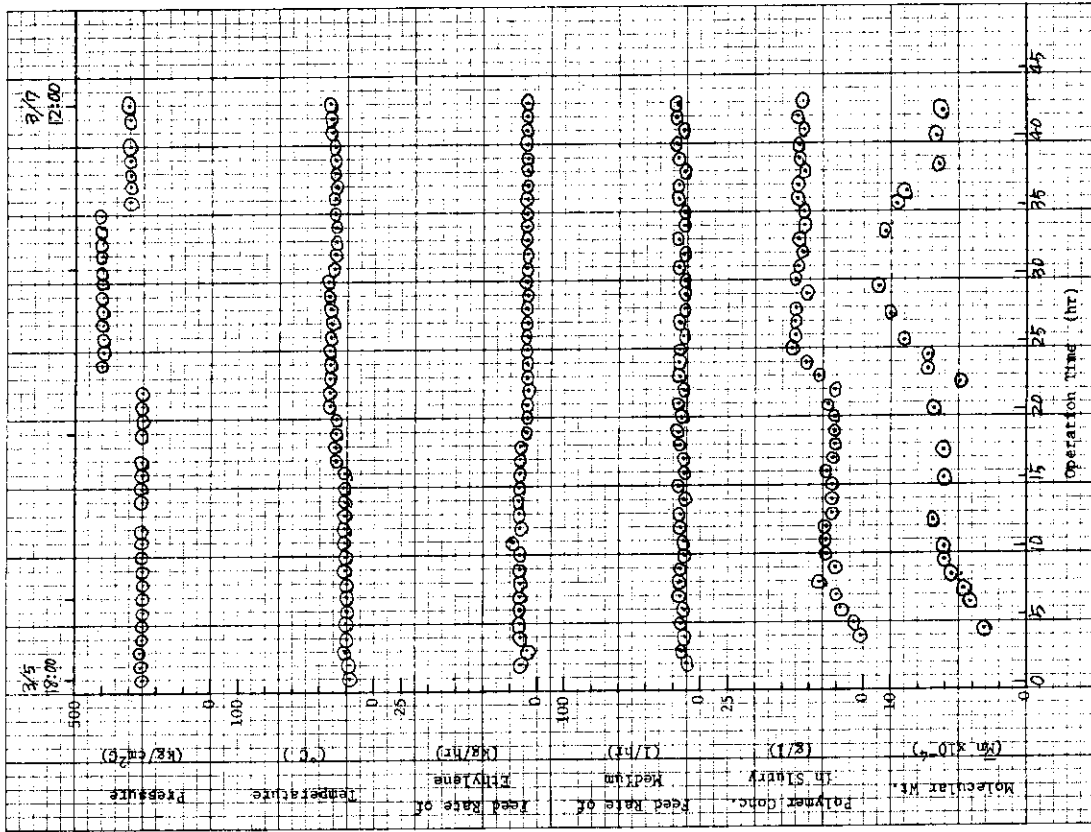


図 38 (a) PCW-33 の運転データ

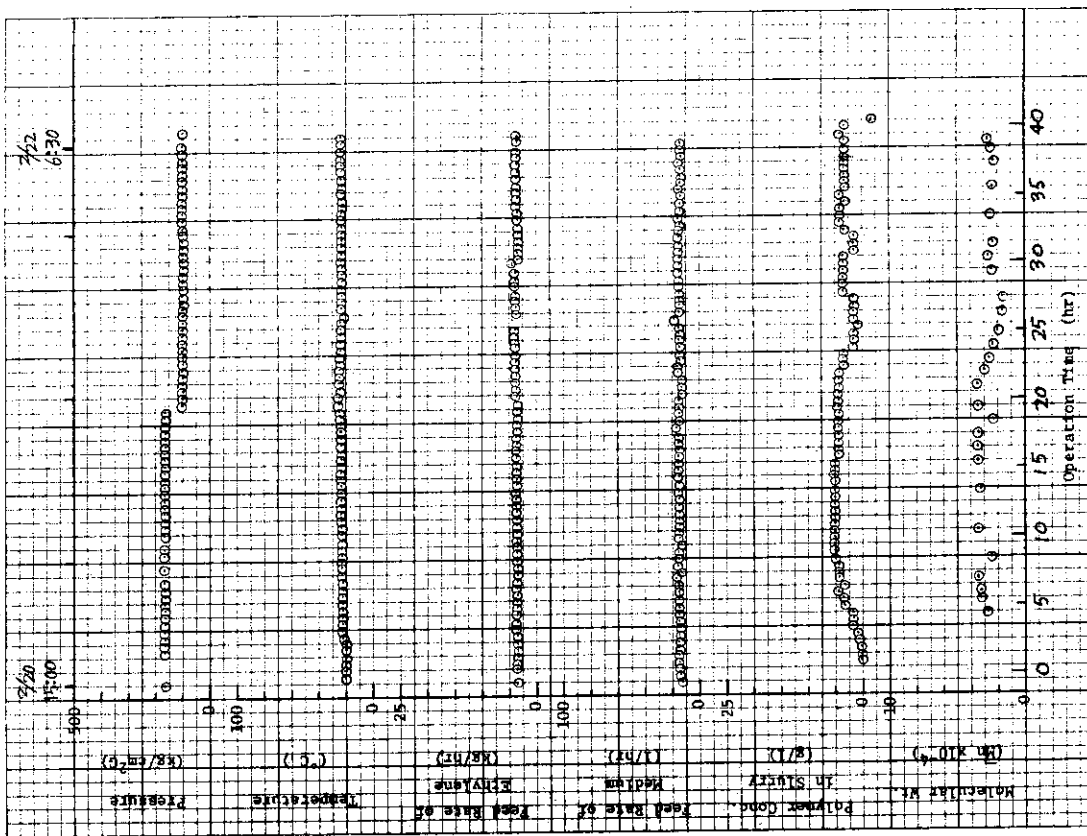


図 37 PCW-32 の運転データ

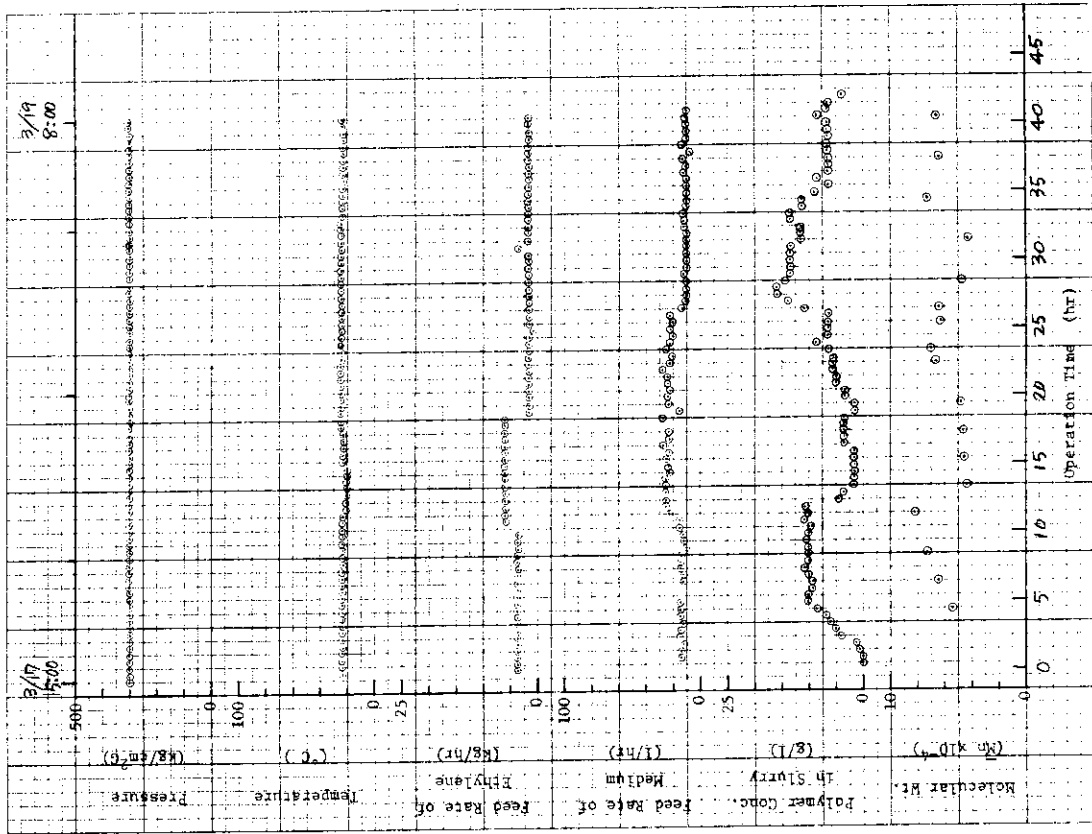


図 39 PCW-34 の運転データ

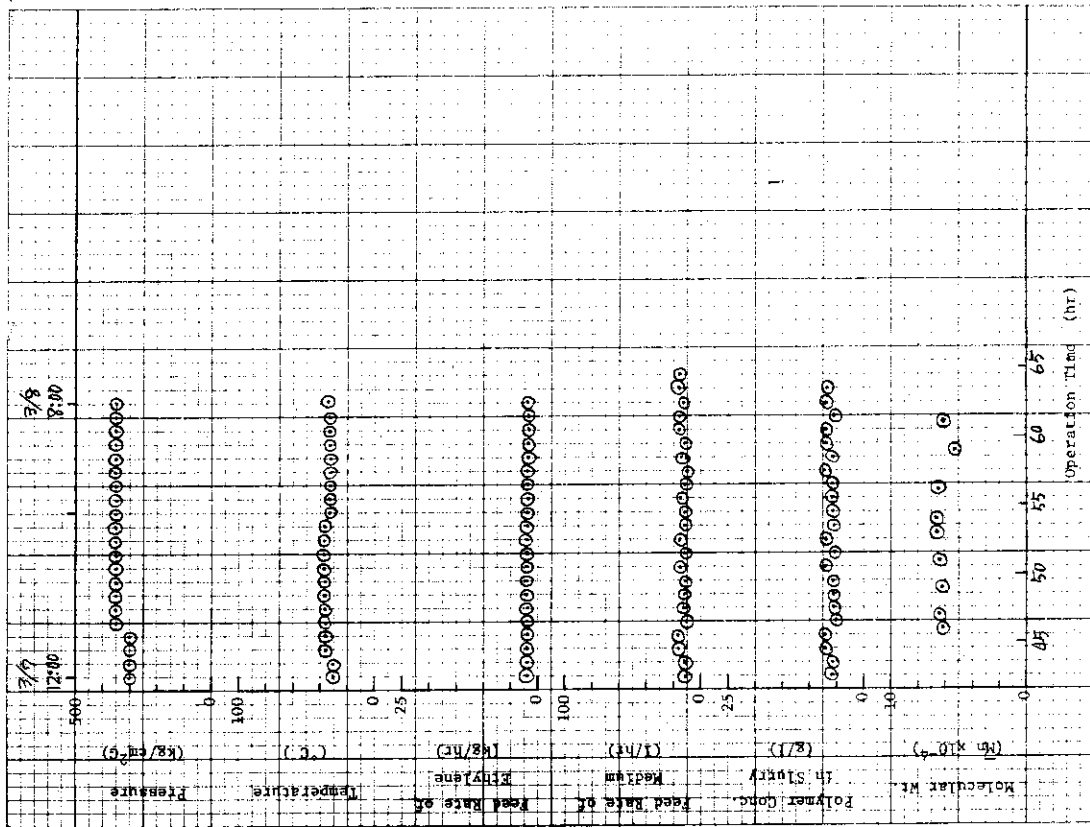


図 38(b) PCW-33 の運転データ

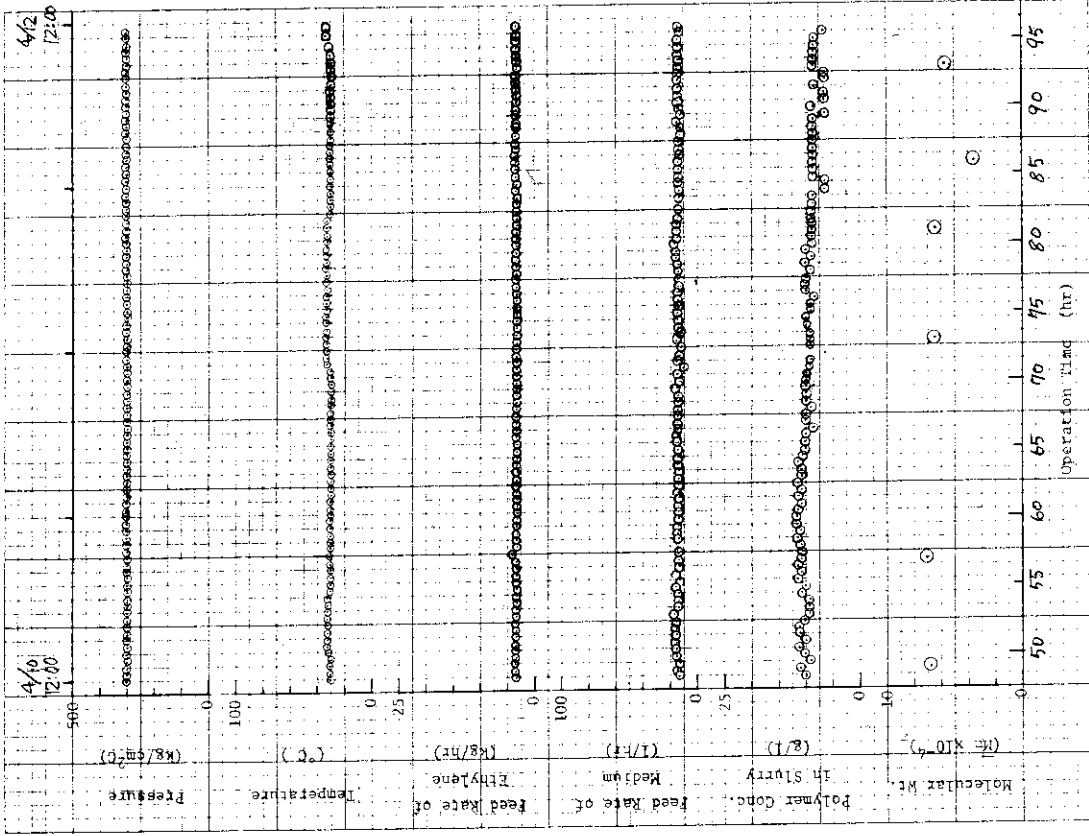


図 40 (b) PCW-35 の運転データ

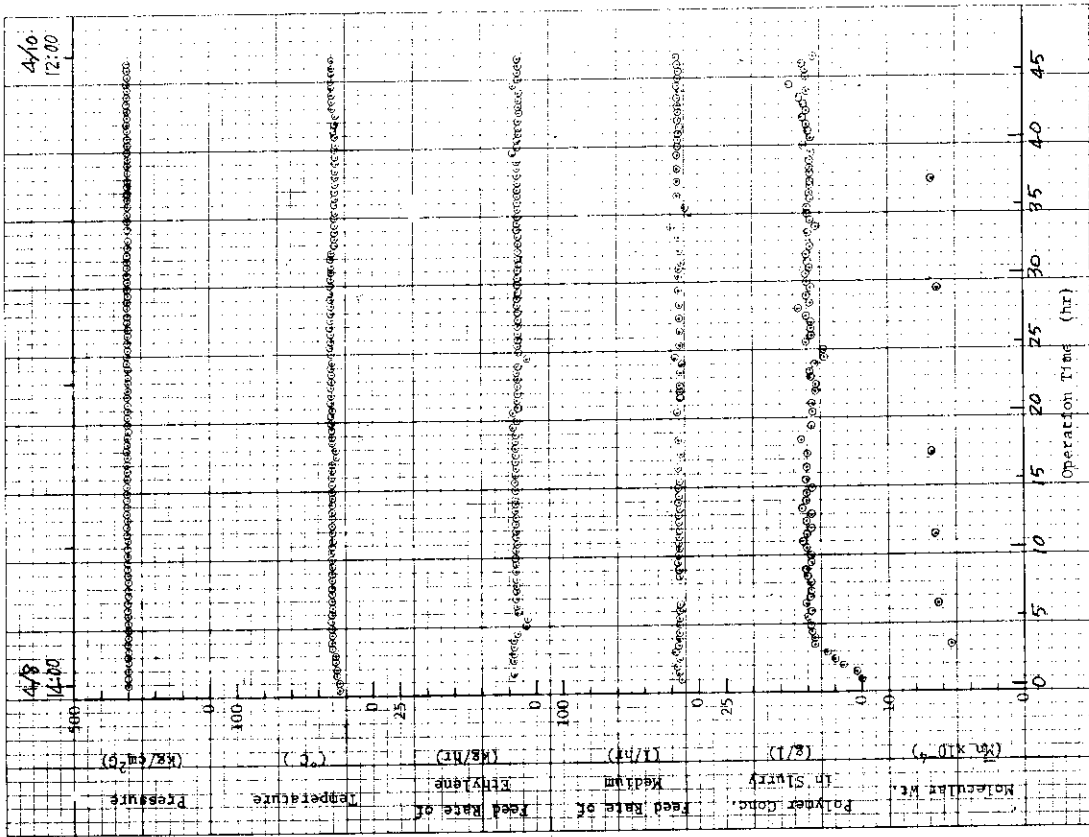


図 40 (a) PCW-35 の運転データ

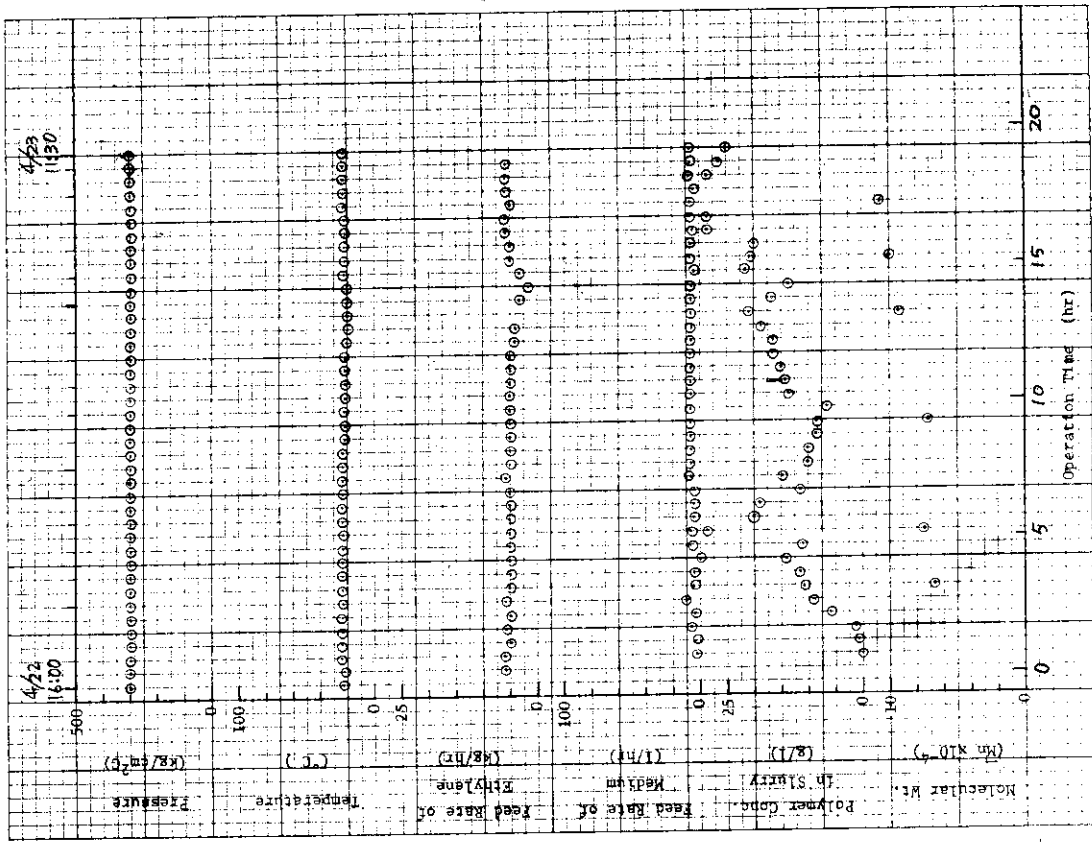


図 41 PCW-36 の運転データ

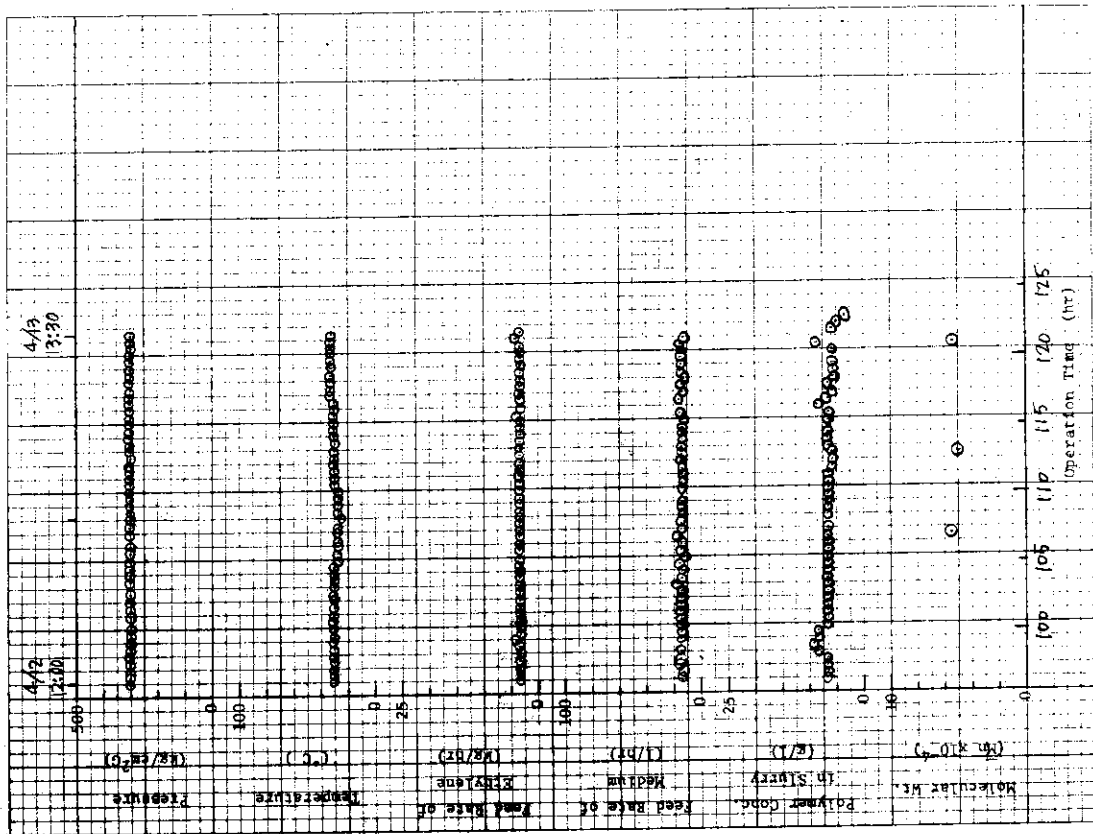


図 40(c) PCW-35 の運転データ

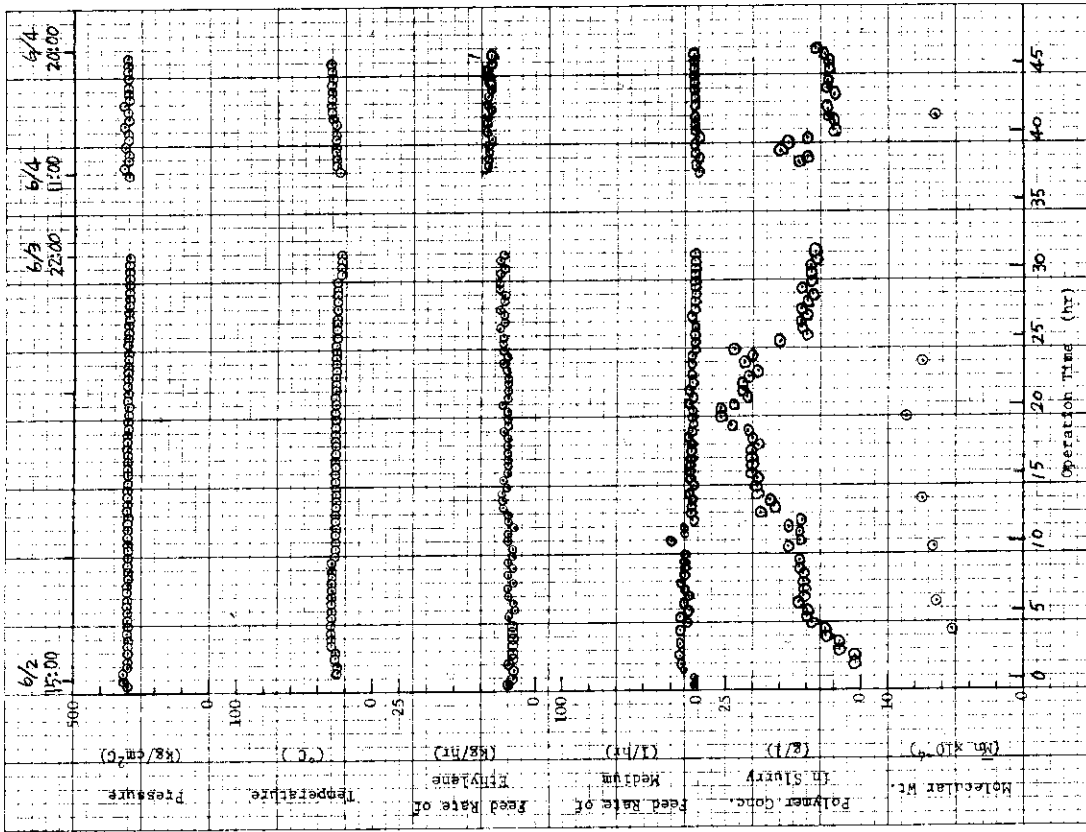


図 43 PCW-38 の運転データ

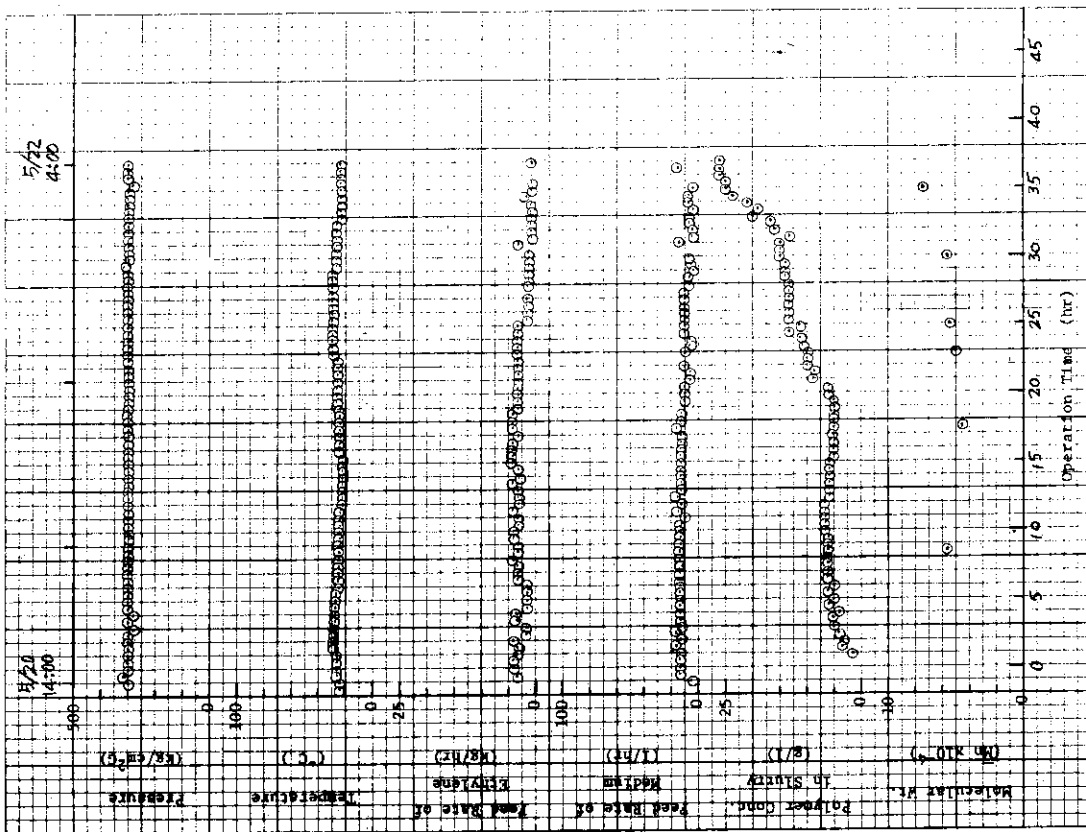


図 42 PCW-37 の運転データ

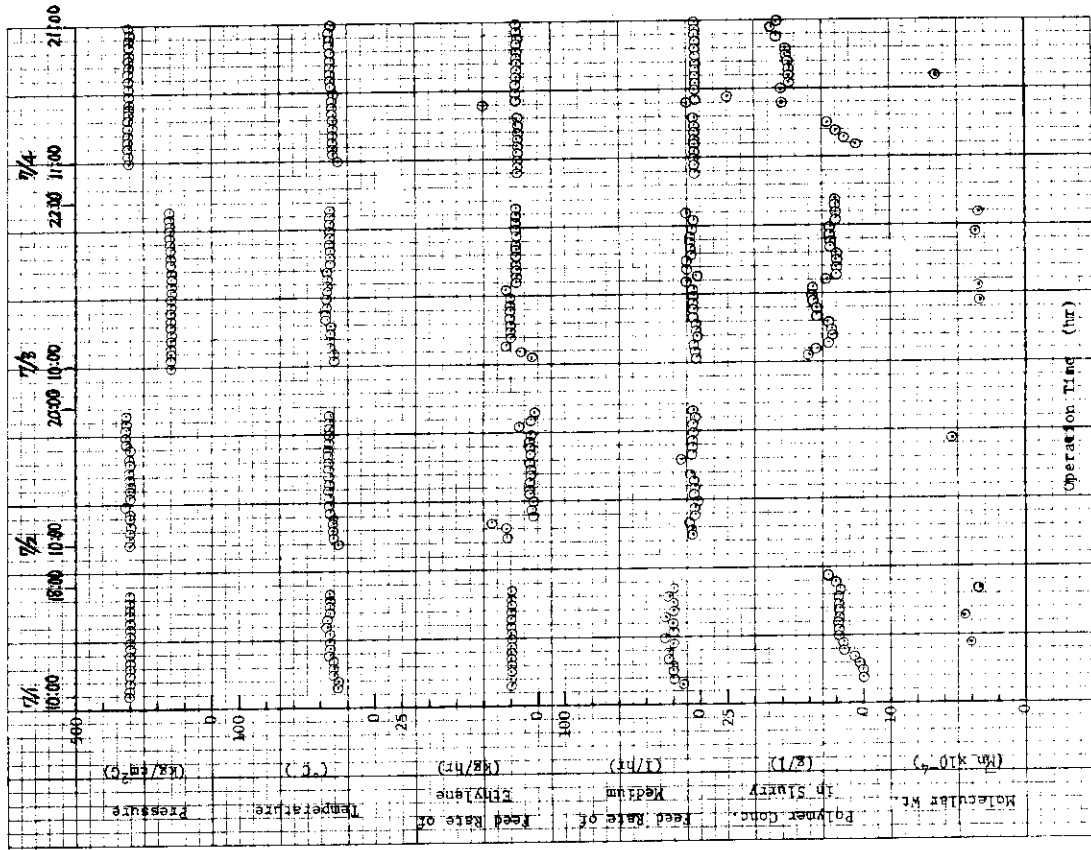


図 45 PCW-40 の運転データ

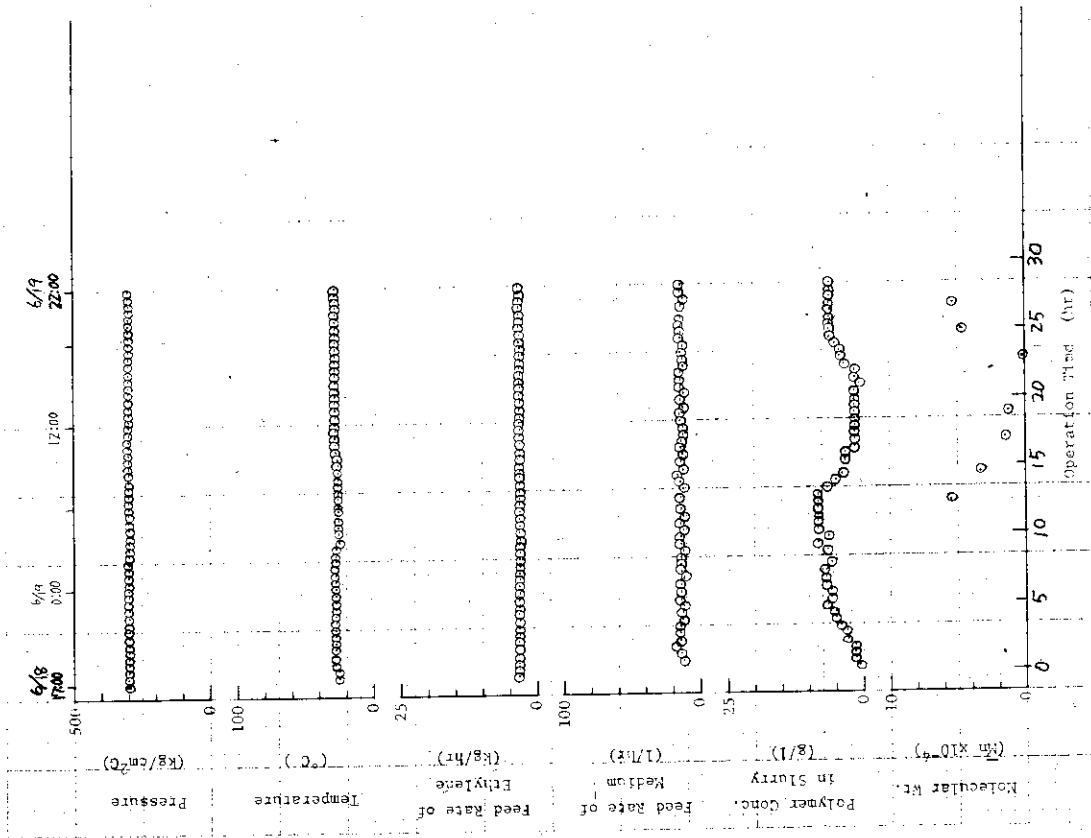


図 44 PCW-39 の運転データ

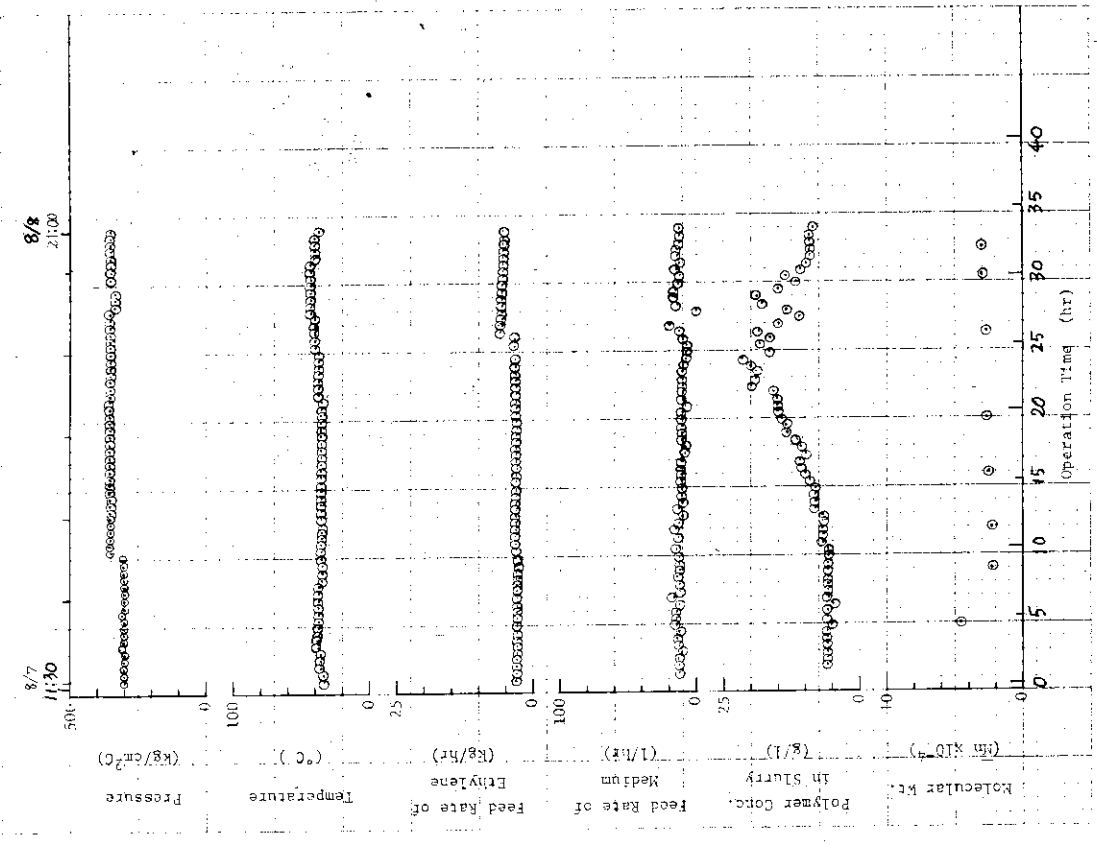
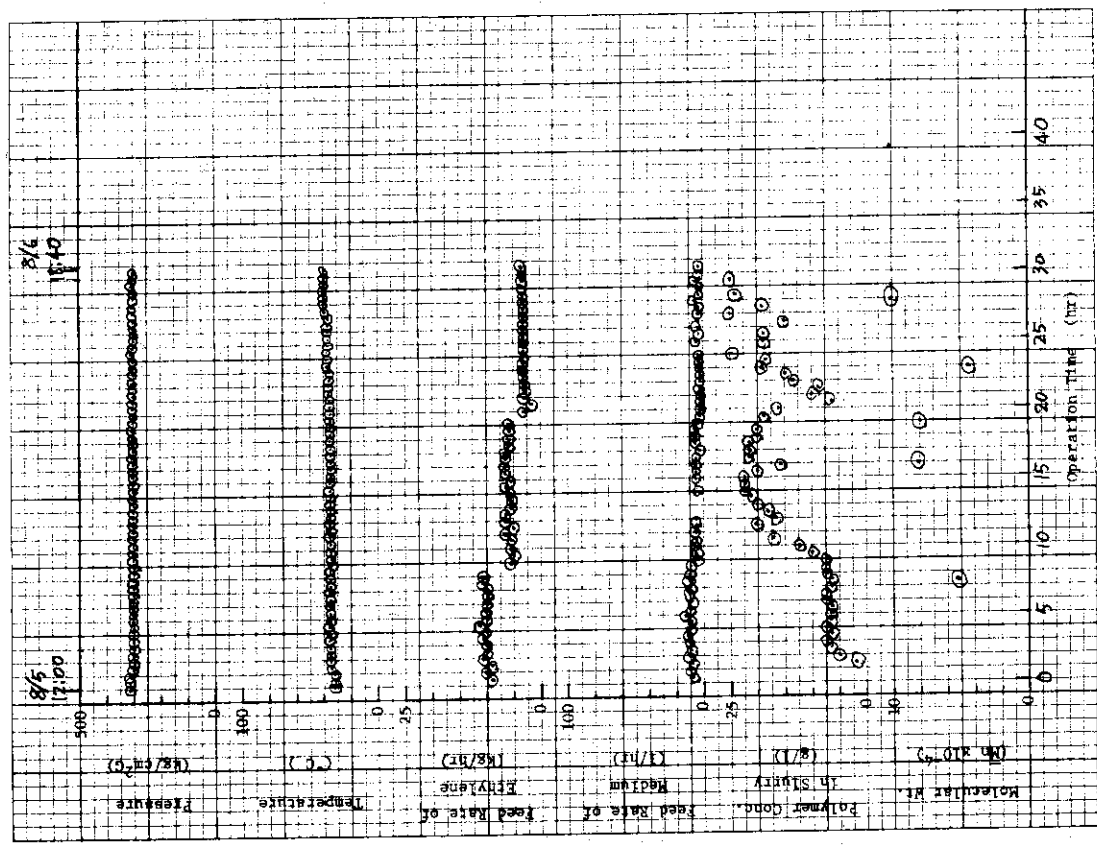
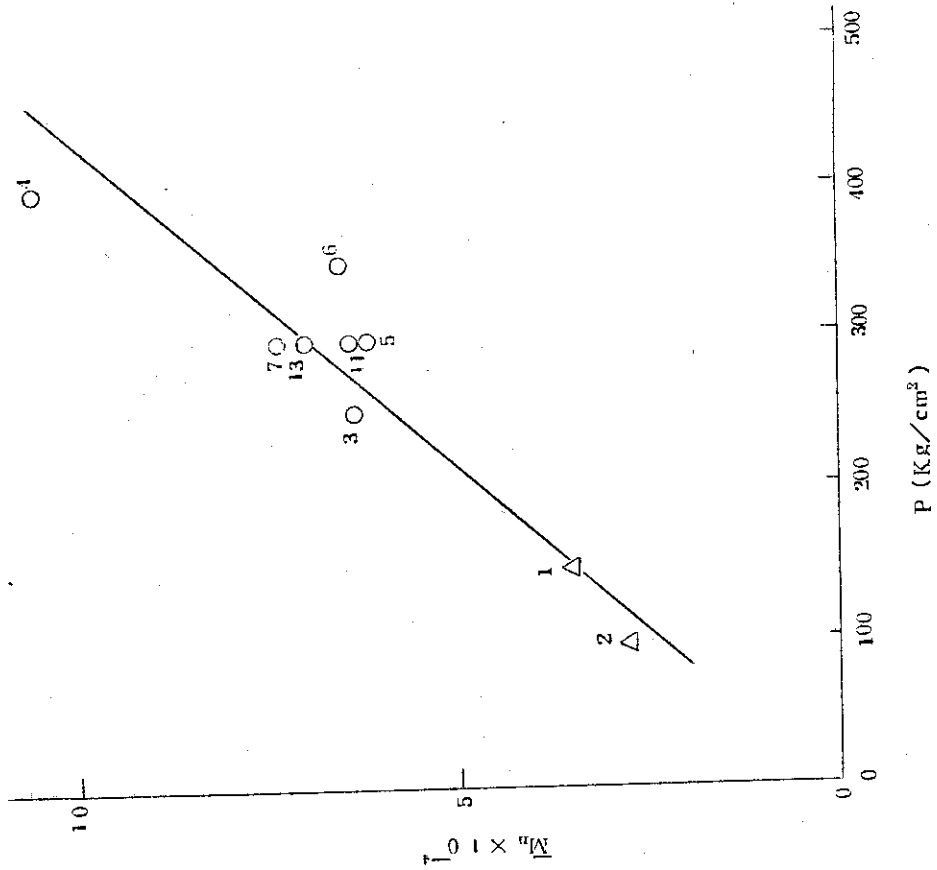


図 47 PCW-42 の運転データ

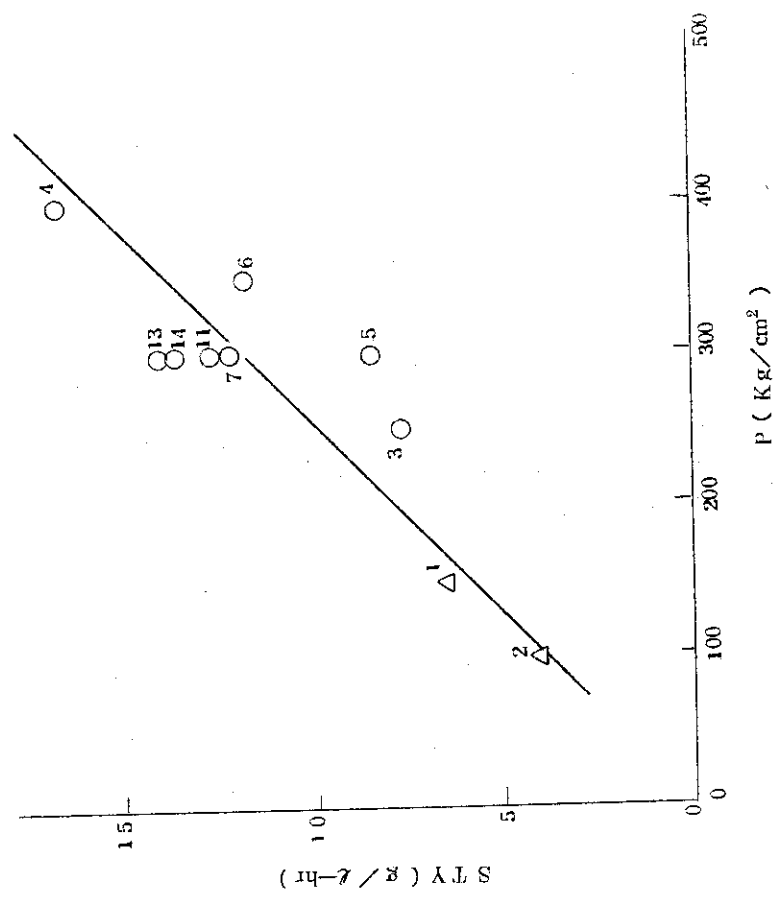


46 PCW-41 の運転データ



$x_E = 0.31 \sim 0.34$
 $\theta = 0.48 \sim 0.51$
 $\theta = 0.41 \sim 0.45$

図 4.9 反応圧力と分子量の関係



$x_E = 0.31 \sim 0.34$
 $\theta = 0.48 \sim 0.51$
 $\theta = 0.41 \sim 0.45$

図 4.8 反応圧力と STY の関係

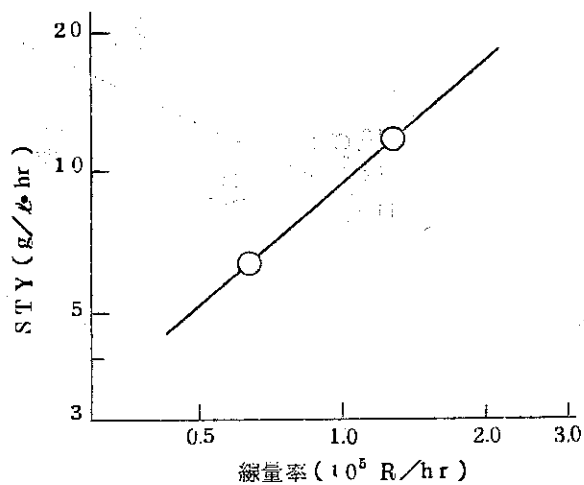


図50 線量率とSTYの関係
 $P = 300 \text{ Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$
 $x_E = 0.29 \sim 0.30$
 $\theta = 0.65 \sim 0.66$

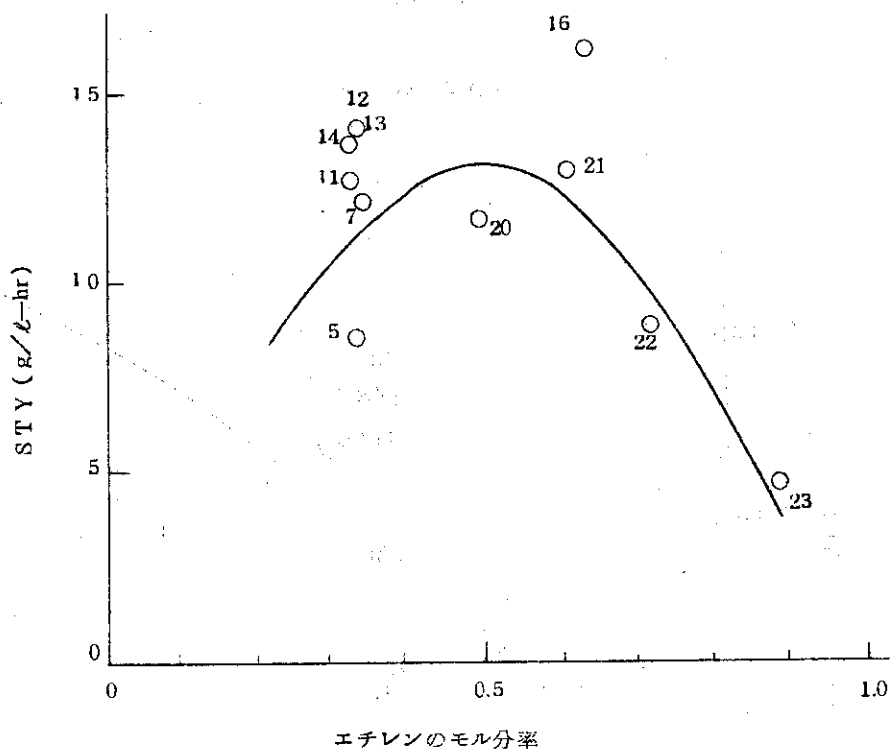


図51 組成とSTYの関係
 $P = 300 \text{ Kg/cm}^2$
 $\theta = 0.48 \sim 0.53$

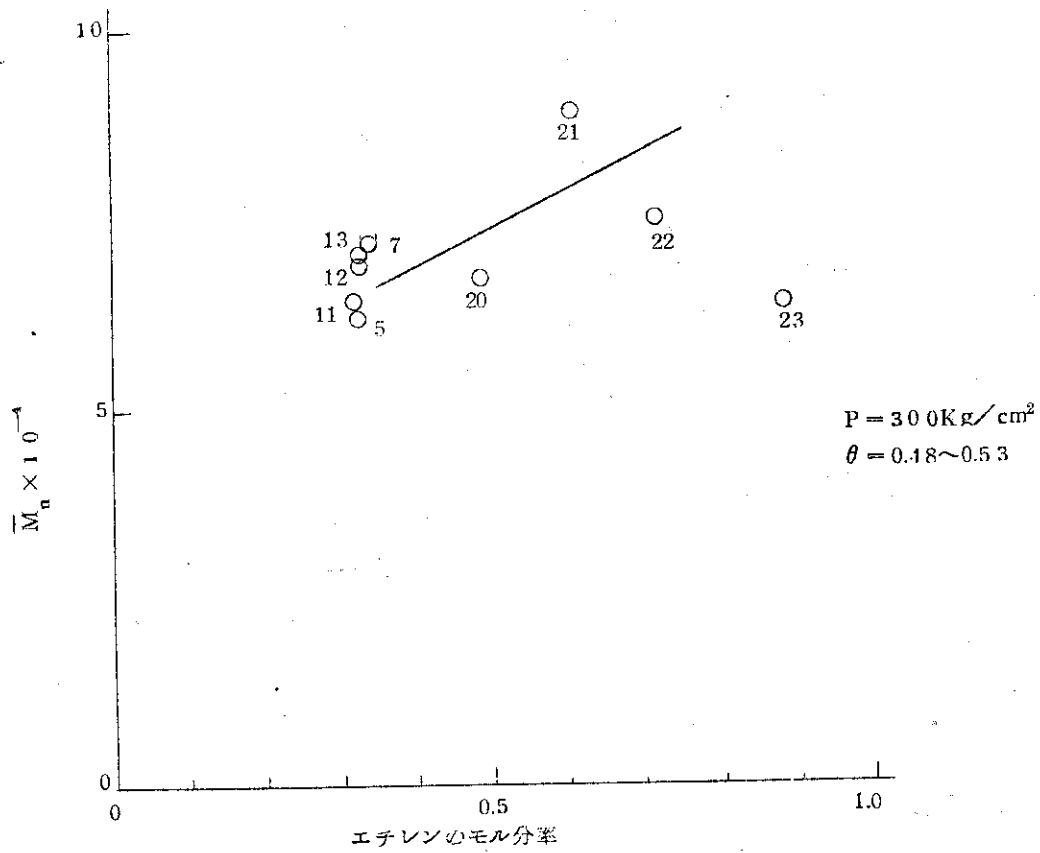


図5.2 組成と分子量の関係

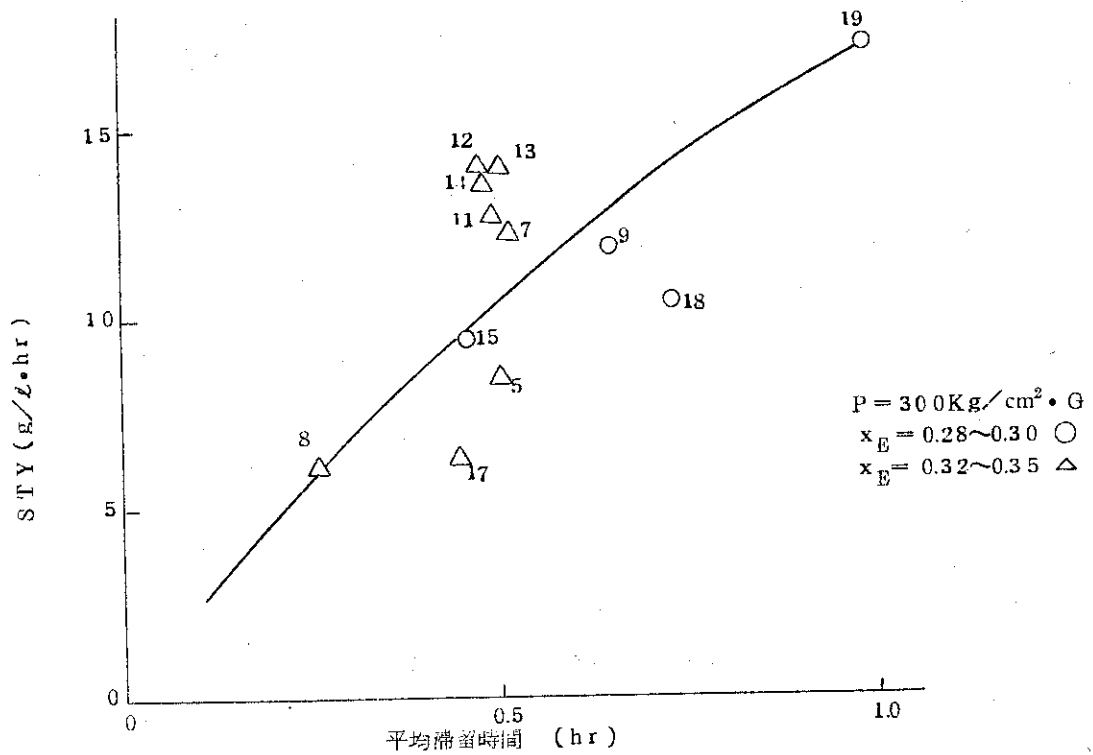


図5.3 滞留時間とSTYの関係

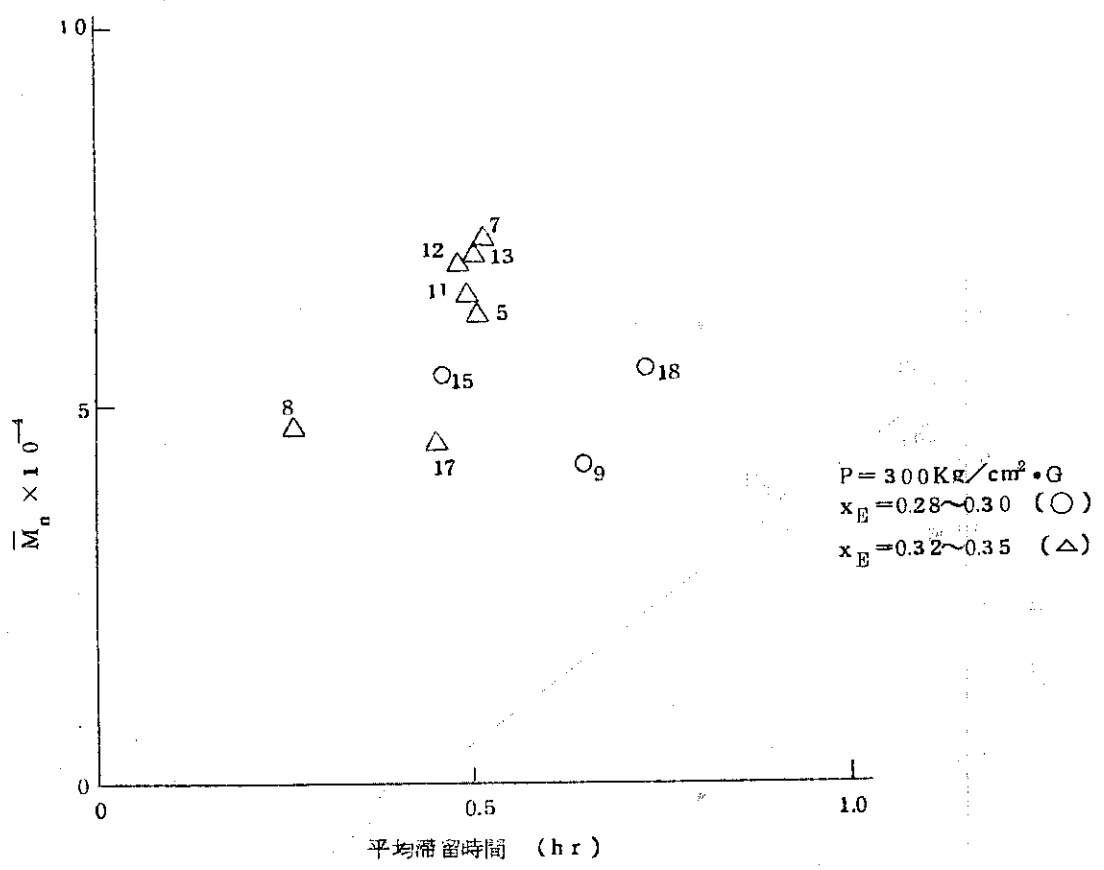


図5.4 滞留時間と分子量の関係

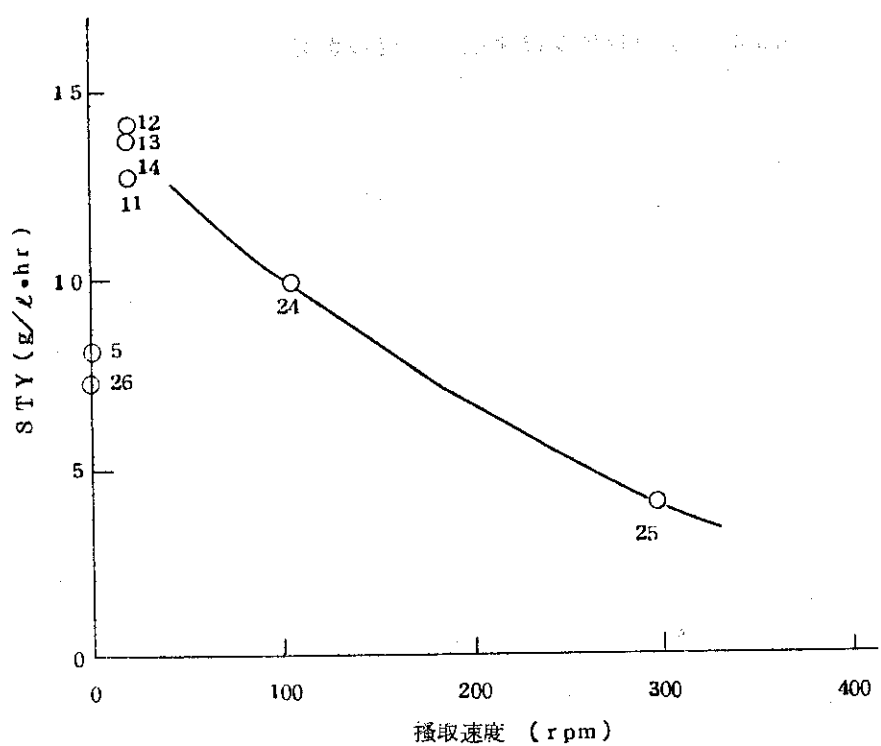


図5.5 STYに及ぼす撹取速度の影響

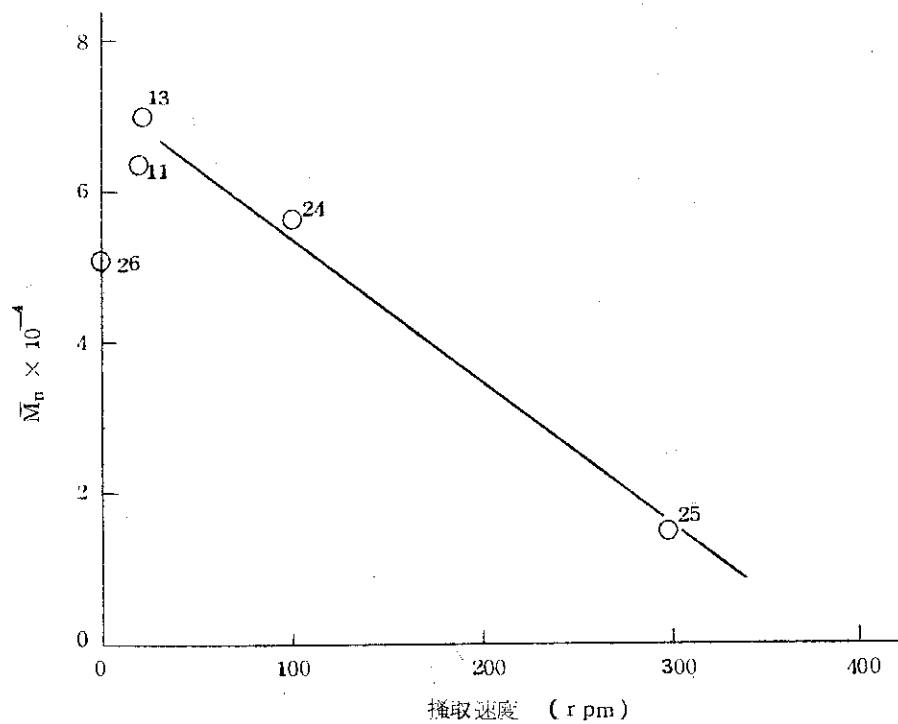
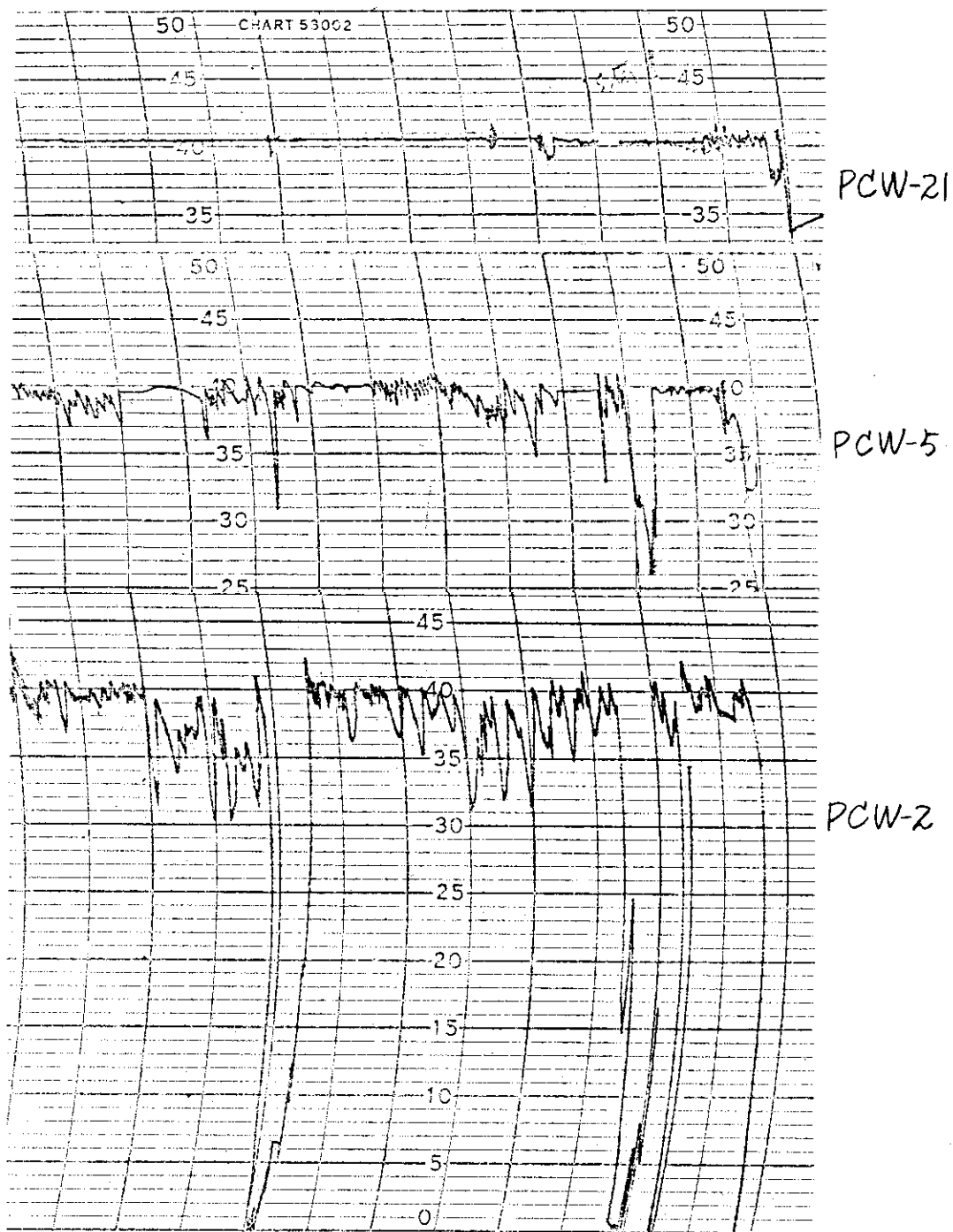


図5.6 分子量に及ぼす撻取速度の影響



Appendix 反応圧力制御の経緯

初期の運転では、圧力の制御が不安定で、
 中断することがしばしばあった。

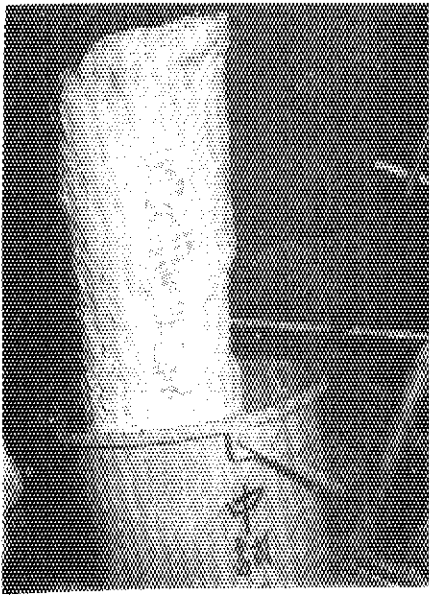


写真1 反応器内に残留したポリマーとエチレン水和物の分解により生成した氷状物質(PCW-12)

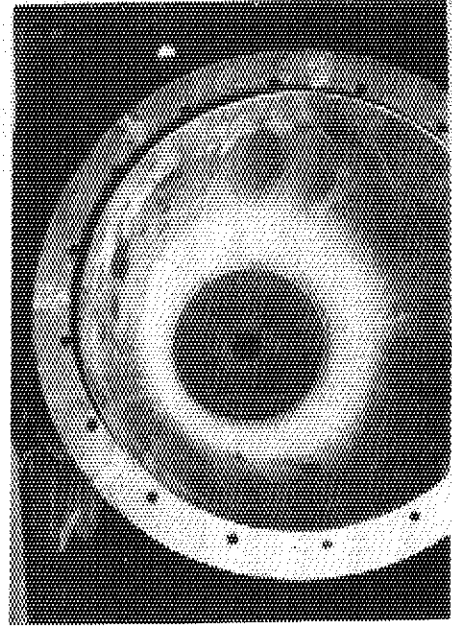


写真2 スリーブ内壁へのポリマーの付着状況(PCW-13)

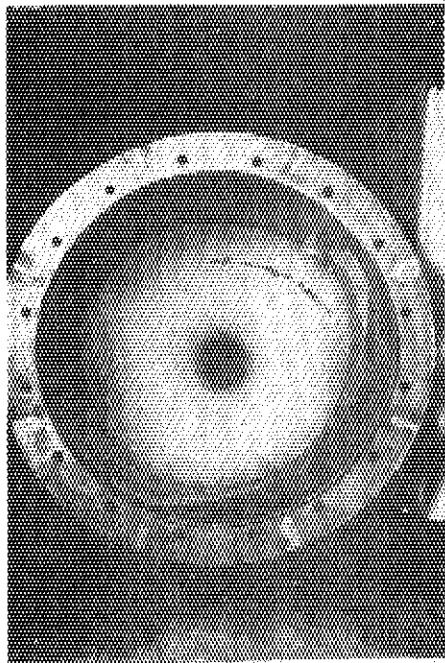


写真3 スリーブ内壁へのポリマーの付着状況(PCW-14)

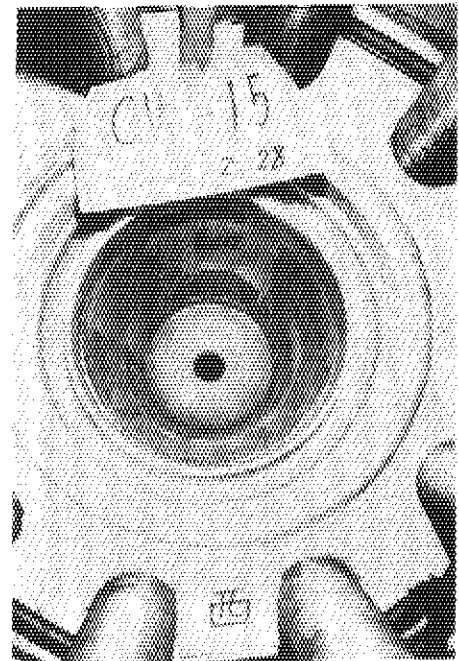


写真4 反応器壁へのポリマーの付着状況(PCW-15)

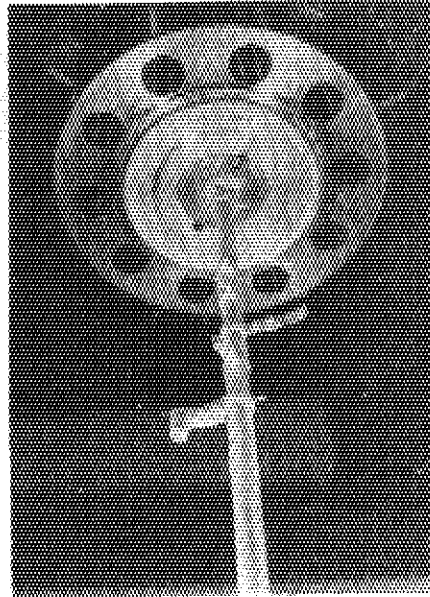


写真5 掻取羽根へのポリマーの付着状況 (PCW-16)

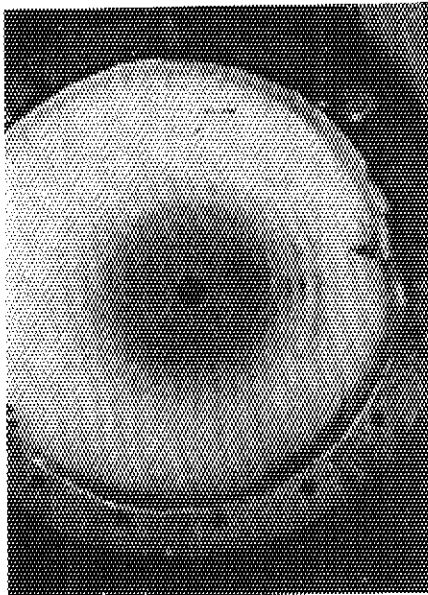


写真6b 掻取羽根へのポリマーの付着状況 (PCW-17)

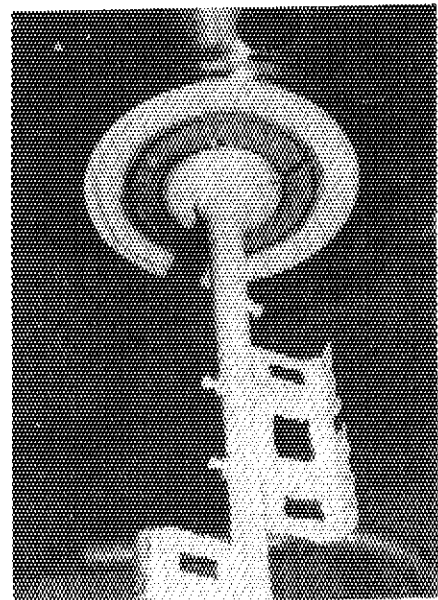


写真6a スリーブ内壁へのポリマーの付着状況 (PCW-17)

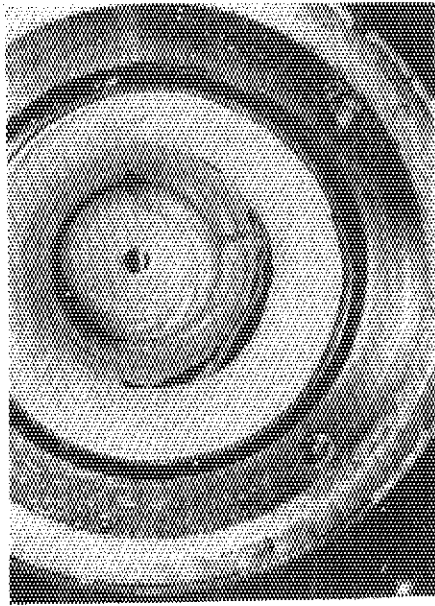


写真7 a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-18)

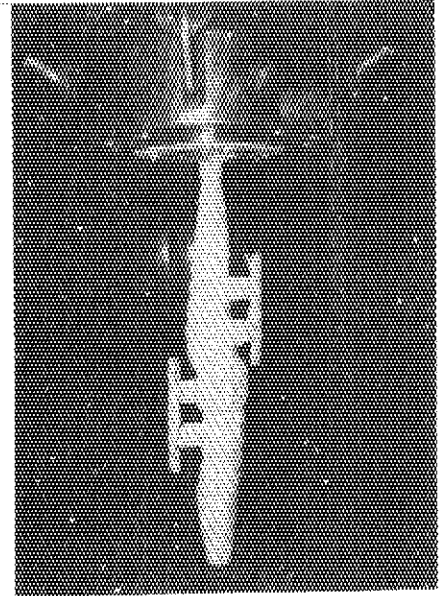


写真7 b 掻取羽根のポリマーの付着状
況 (PCW-18)

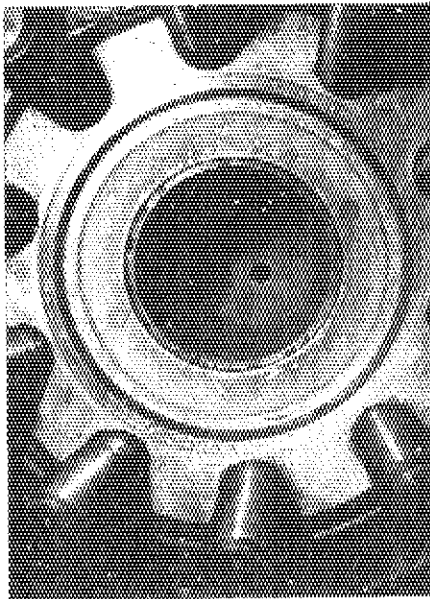


写真8 a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-19)

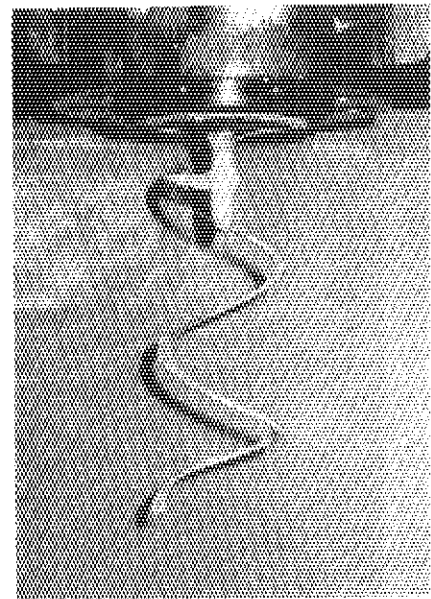


写真8 b 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-19)

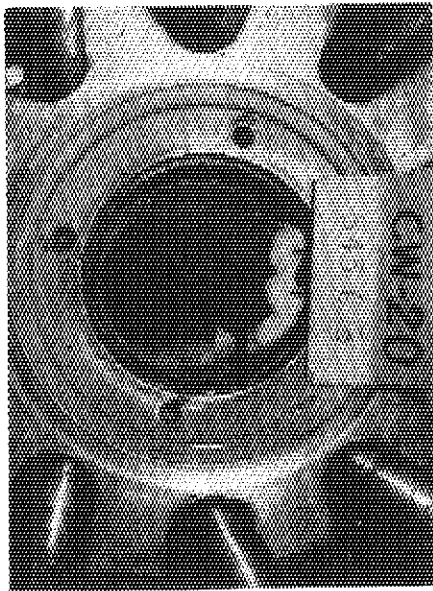


写真9a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-20)

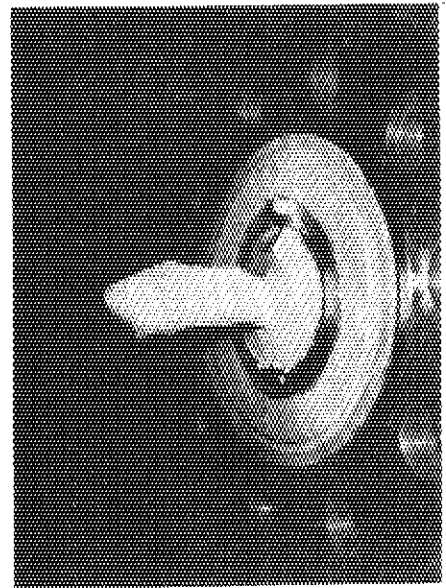


写真9b 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-20)

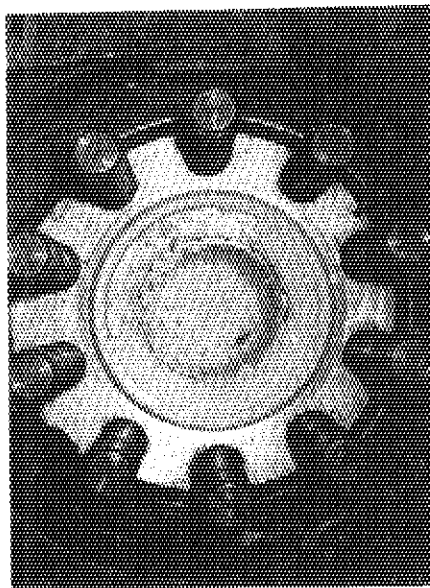


写真10a 反応器内のスリーブへの付着
(PCW-22)

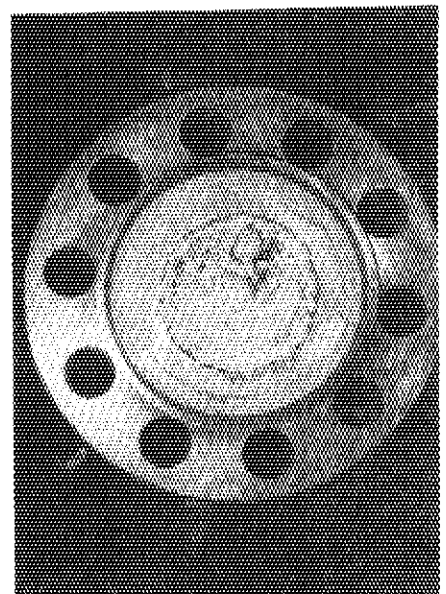


写真10b 反応器上部フランジ内壁への
ポリマーの付着状況
(PCW-22)

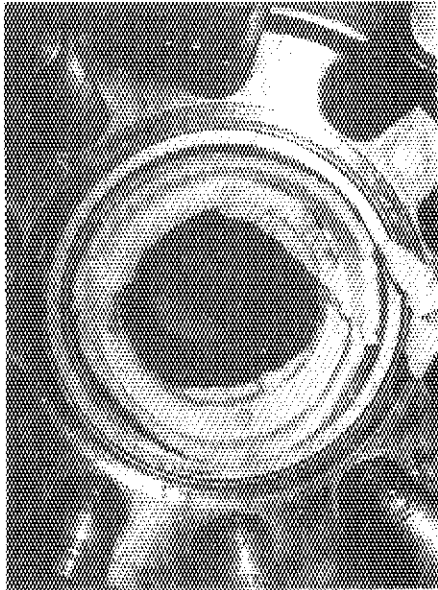


写真11a 反応器内のスリーブへのポリマーの付着状況 (PCW-26)

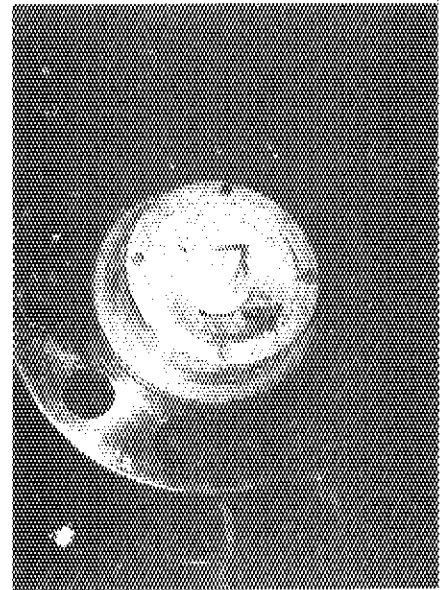


写真11b 反応器上部フランジに取り付けたフローガイドへのポリマーの付着状況 (PCW-26)

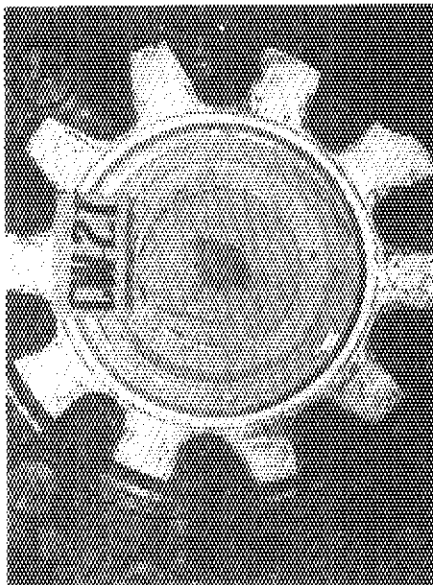


写真12a 反応器内のスリーブへのポリマーの付着状況 (PCW-27)

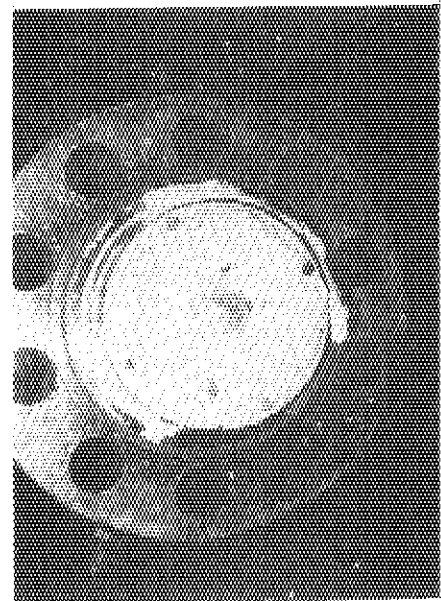


写真12b 反応器上部フランジに取り付けたフローガイドへのポリマーの付着状況 (PCW-27)

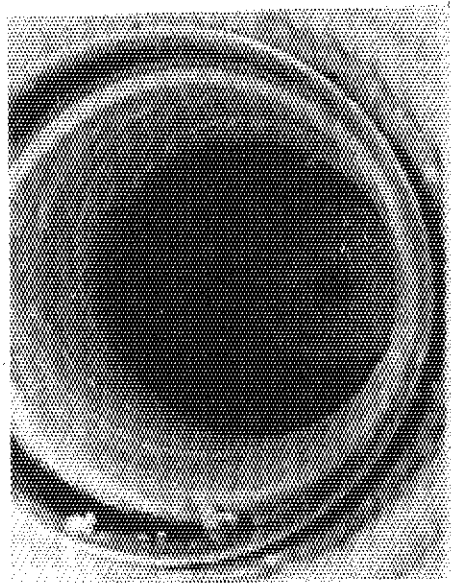


写真13a 反応器内のスリーブへのポリマーの付着状況 (PCW-28)

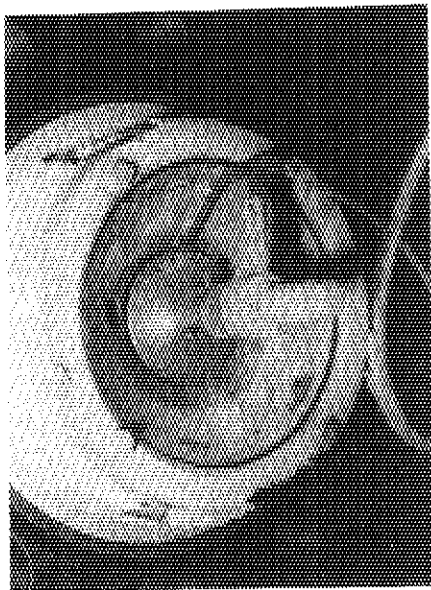


写真13b 反応器上部フランジに取り付けたフローガイドへのポリマーの付着状況 (PCW-28)

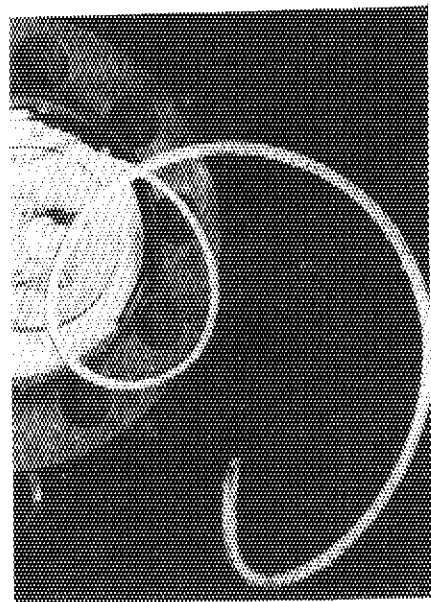


写真13c 掻取羽根へのポリマーの付着状況 (PCW-28)

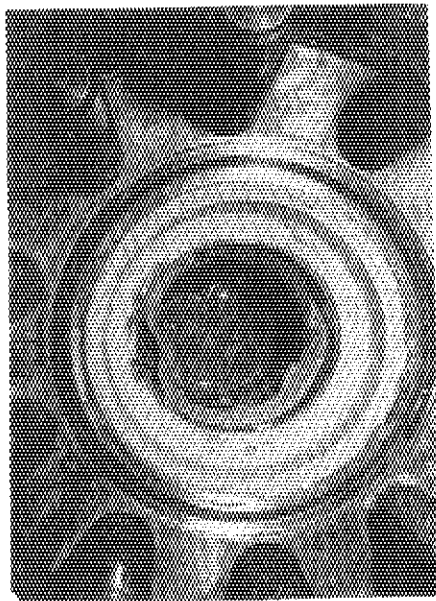


写真14a 反応器内のスリーブの変形と
その表面へのポリマーの付着
状況 (PCW-29)

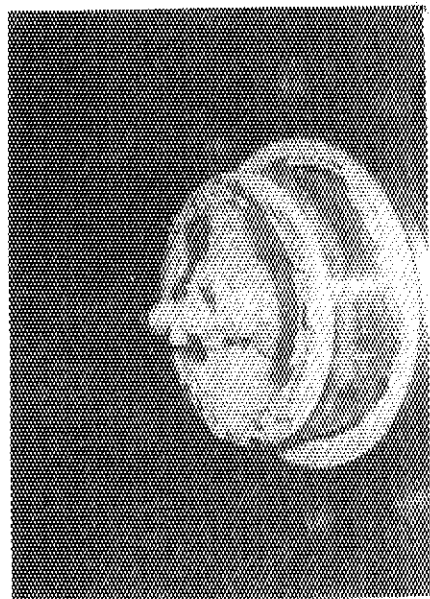


写真14b 反応器上部フランジに取り付
けたフローガイドへのポリマ
ーの付着状況 (PCW-29)

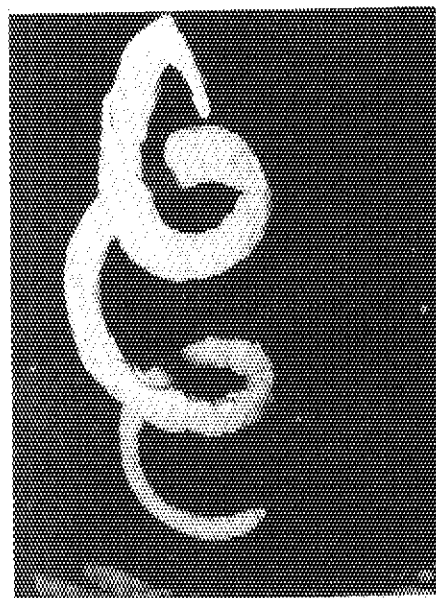


写真14c 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-29)

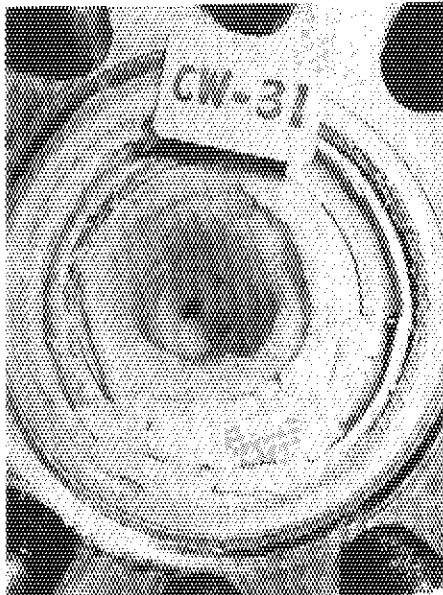


写真15 反応器内のスリーブへのポリマーの付着状況(PCW-31)

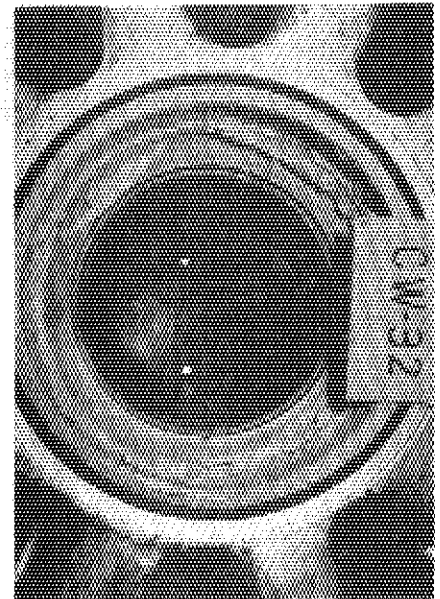


写真16 反応器内のスリーブへのポリマーの付着状況(PCW-32)

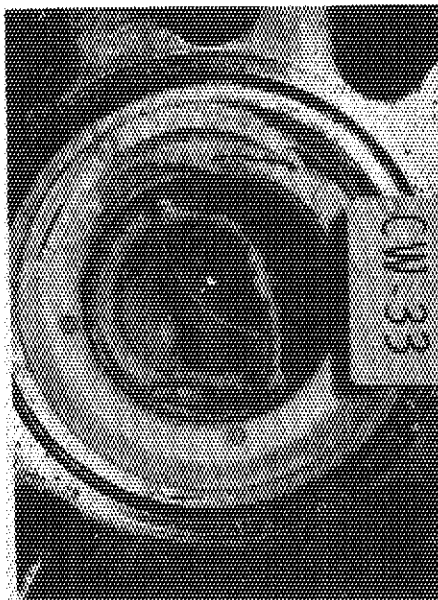


写真17a 反応器壁へのポリマーの付着状況(PCW-33)

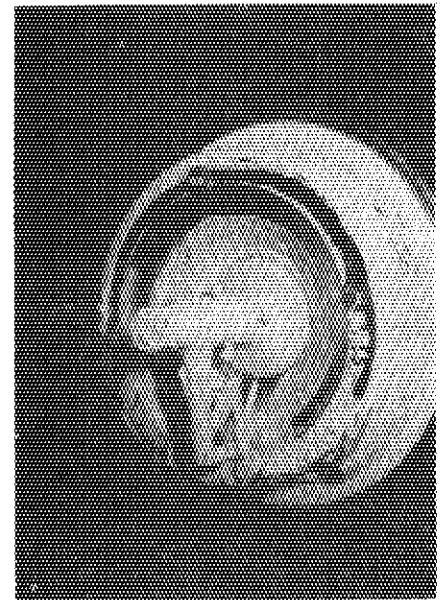


写真17b 反応器上部フランジに取り付けたフローガイドへのポリマーの付着状況(PCW-33)



写真18a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-34)

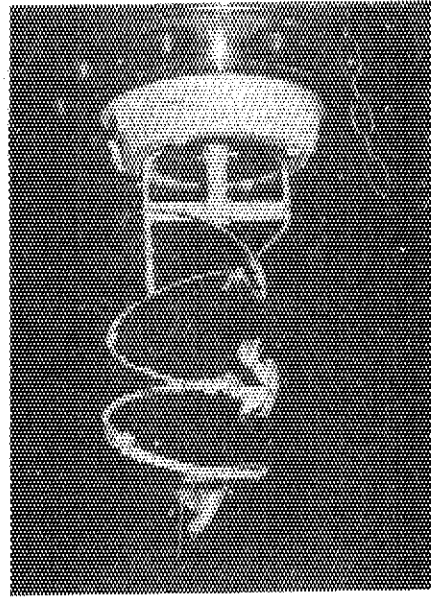


写真18b 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-34)

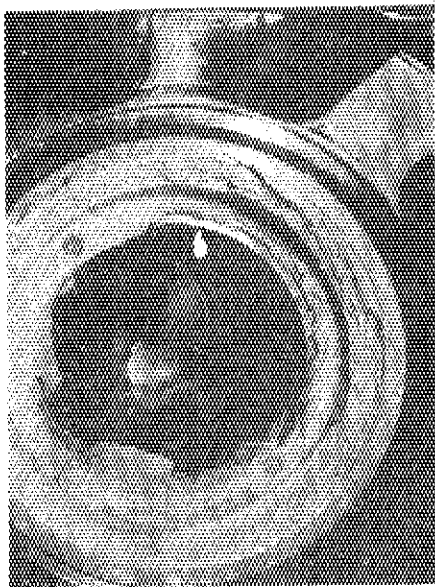


写真19a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-35)

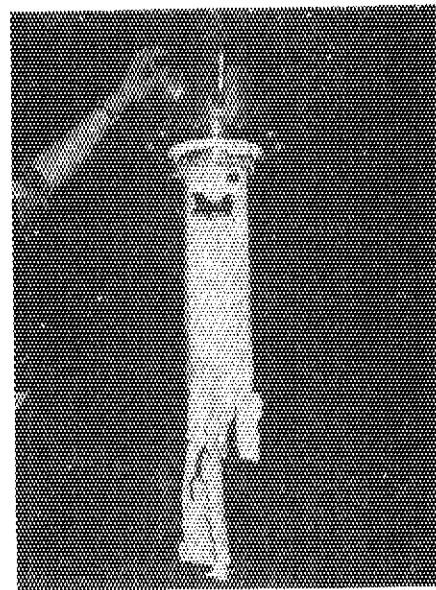


写真19b 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-35)

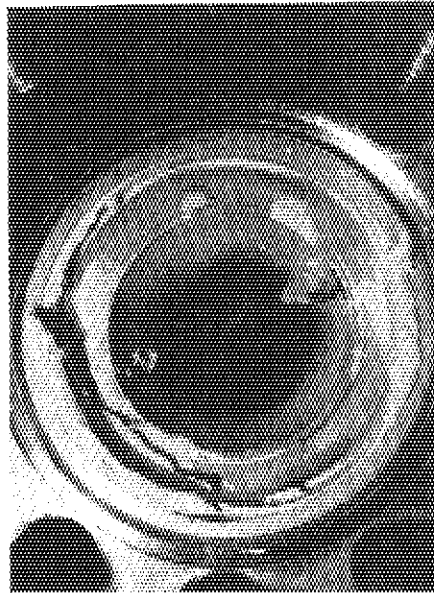


写真20a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-36)

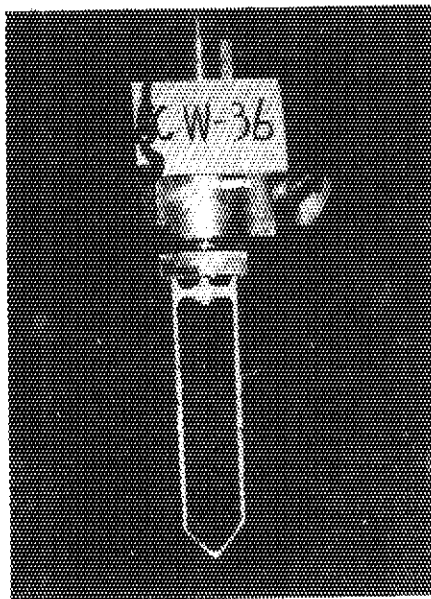


写真20b 採取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-36)

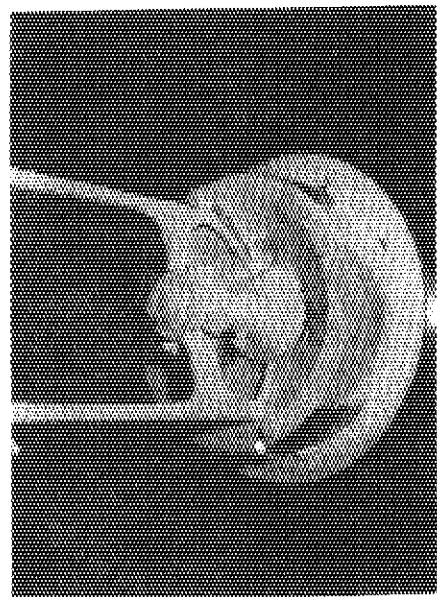


写真20c 反応器上部フランジに取り付
けたフローガイドへのポリマ
ーの付着状況 (PCW-36)

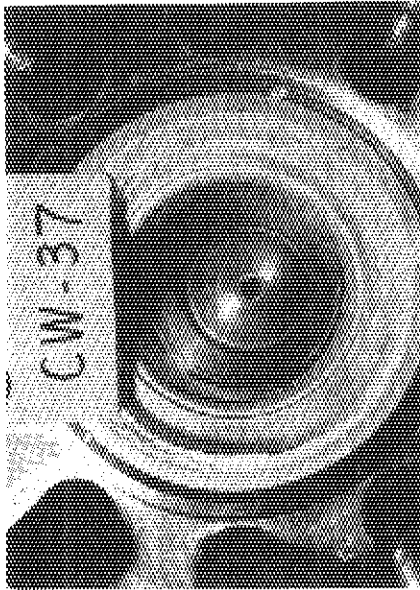


写真 21a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-37)

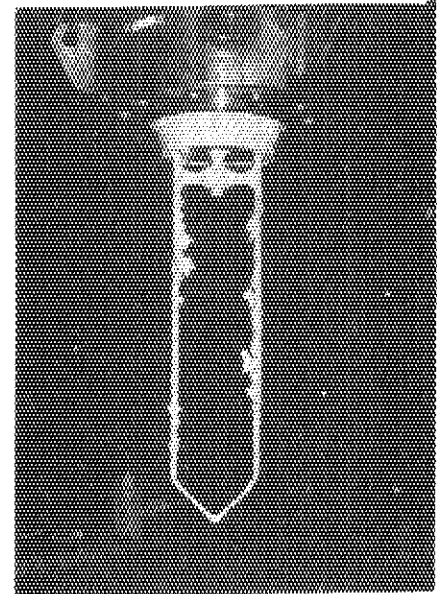


写真 21b 掻取羽根へのポリマーの付着
状況 (PCW-37)

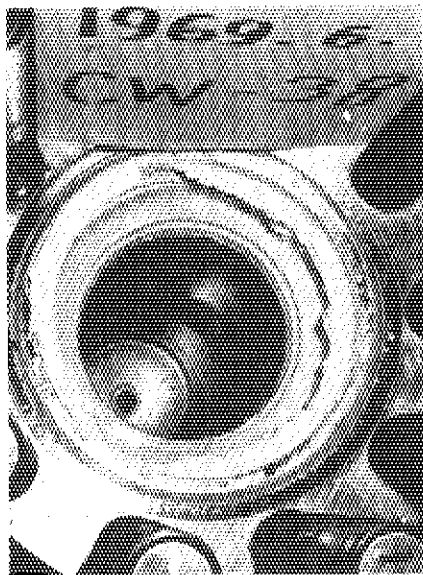


写真 22a 反応器壁へのポリマーの付着
状況 (PCW-38)



写真 22b 掻取羽根および反応器上部フ
ランジに取り付けたフローガ
イドへのポリマーの付着状況
(PCW-38)