

JAERI-M

6593

ポリ塩化ビニルに対するブタジエンガスの
放射線グラフト反応の研究
(流動層反応装置による解析)

1976年6月

大道英樹・吉田健三・鈴木和弥・後藤田正夫・荒木邦夫

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.

ポリ塩化ビニルに対するブタジエン
ガスの放射線グラフト反応の研究
(流動層反応装置による解析)

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

大道英樹・吉田健三・鈴木和弥⁺¹

後藤田正夫⁺²・荒木邦夫

(1976年5月27日受理)

粉末ポリ塩化ビニルに対するブタジエンガスの放射線グラフト重合反応装置として流動層を用い、反応温度、線量率、ブタジエン吸着量の反応速度に対する影響を調べたところ、①みかけの反応の活性化エネルギーは3.0 kcal/molであること、②反応速度は線量率の0.6乗に比例すること、③あらかじめブタジエンを吸着させると、照射開始と同時にブタジエンを流す場合に比べ、高いグラフト率の得られること等が明らかになった。

これらの結果に基づき、この反応の工業化の可能性を検討するため、反応ガスによる比例温度制御方式を用いた流動層反応装置により、温度制御、流動化条件、熱移動、圧損失等について予備的考察を行った。

次いでこの制御方式により、内径5.5 cm、高さ15 cmの流動層反応装置と内径9.5 cm、高さ32 cmの流動層反応装置を製作してグラフト反応を行い、温度制御の可能性を検討したところ、装置が大きくなるほど比例制御が難しく、層内温度が一定になるまでの時間の長くなることが明らかになった。

+1) 日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

+2) 日本原子力研究所大阪研究所

JAERI-M 6593

Radiation-Induced Graft Polymerization of Butadiene Gas onto Poly(vinyl chloride) in a Fluidized-Bed Reactor.

Hideki OMICHI, Kenzo YOSHIDA, Kazuya SUZUKI,
Masao GOTODA, and Kunio ARAKI
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI
(Received May 27, 1976)

Radiation-induced graft polymerization of butadiene onto the powder of poly(vinyl chloride) has been studied in a fluidized bed.

The apparent activation energy for the graft polymerization is 3.0 kcal/mol. The rate of grafting increases as the 0.6 power of the dose rate. The grafting yield obtained with pre-adsorption of butadiene gas onto the powder followed by irradiation is larger than that with adsorption of the gas simultaneously with irradiation.

Application of the proportional control of temperature by the reaction gas to the fluidized bed was examined; heat control, fluidization, heat transfer and pressure drop were calculated.

Based on the above results, two fluidized-bed reactors with the proportional control system were constructed; i.e. the small one with inner diameter 5.5 cm and height 15.0 cm. and the large one with inner diameter 9.5 cm and height 32.0 cm.

Possibility of controlling the exothermal graft polymerization was investigated with the two reactors. Control of the temperature becomes more difficult with increase in size of the reactor.

目 次

1. 序 論	1
2. 実験方法	1
3. 実験結果および考察	7
4. 結 論	31
5. (付) 流動層反応装置で得られたグラフト物の物性	31
6. 謝 辞	32
7. 引用文献	32
使用記号表	33

1 序 論

第4開発室においては、ポリ塩化ビニル (PVC) の耐衝撃性を改善するため、 ^{60}Co γ 線照射によってPVCにブタジエン (BD) をグラフトする研究を行ってきた。

このグラフト反応を工業化するにあたっては、反応機構の解析、工業化に適した反応装置の選択、装置の反応工学的検討、スケールアップの可能性の検討等が必要である。固定層反応装置を用いたPVCのグラフト反応の解析結果は既に別報¹⁾で述べたが、一般に放射線照射下に粉体-ガス反応を行う場合、固定層と流動層を比較すると、装置内の線量率分布、温度分布、ガス濃度分布のいずれをとっても、流動層の方が高い均一性を示す。このため本報では、流動層によるPVCグラフト反応の解析結果、および流動層の設計計算の結果を述べる。またこの結果に基づいて設計した流動層反応装置の温度制御の可能性の検討結果についても述べる。

2 実験方法

2.1 原料

PVCはチッソ製ニポリットSL (重合度1050)を使用した。粉体としての諸物性定数、粒度分布をそれぞれTable 1, およびTable 2に示す。

Table 1 Physical properties of PVC powder

Density of solid, ρ_s (g/cc)	1.369
Apparent density of solid, ρ_a	0.565
Angle of repose, ϕ_r ($^{\circ}\text{C}$)	37.0
Angle of internal friction, ϕ_i	80.0

Table 2 Size distribution of PVC powder

Mesh	Weight %
48	0
60	0.1
65	0.3
80	0.8
100	21.6
115	15.9
150	50.9
170	6.7
200	2.9
250	0.8
>250	0

1 序 論

第4開発室においては、ポリ塩化ビニル (PVC) の耐衝撃性を改善するため、 ^{60}Co γ 線照射によってPVCにブタジエン (BD) をグラフトする研究を行ってきた。

このグラフト反応を工業化するにあたっては、反応機構の解析、工業化に適した反応装置の選択、装置の反応工学的検討、スケールアップの可能性の検討等が必要である。固定層反応装置を用いたPVCのグラフト反応の解析結果は既に別報¹⁾で述べたが、一般に放射線照射下に粉体-ガス反応を行う場合、固定層と流動層を比較すると、装置内の線量率分布、温度分布、ガス濃度分布のいずれをとっても、流動層の方が高い均一性を示す。このため本報では、流動層によるPVCグラフト反応の解析結果、および流動層の設計計算の結果を述べる。またこの結果に基づいて設計した流動層反応装置の温度制御の可能性の検討結果についても述べる。

2 実験方法

2.1 原料

PVCはチソン製ニポリットSL (重合度1050) を使用した。粉体としての諸物性定数、粒度分布をそれぞれTable 1, およびTable 2に示す。

Table 1 Physical properties of PVC powder

Density of solid, ρ_s (g/cc)	1.369
Apparent density of solid, ρ_a	0.565
Angle of repose, ϕ_r ($^\circ\text{C}$)	37.0
Angle of internal friction, ϕ_i	80.0

Table 2 Size distribution of PVC powder

Mesh	Weight %
48	0
60	0.1
65	0.3
80	0.8
100	21.6
115	15.9
150	50.9
170	6.7
200	2.9
250	0.8
>250	0

ブタジエンは東燃石油化学製で、1.3-ブタジエン99.62 mol %、1.2-ブタジエン0.04 mol %、および酸素0.01 vol %を含有するものを使用した。

2.2 照射線源

^{60}Co 線源としては、 9×10^4 Ci、 1.8×10^4 Ci、および 5.4×10^4 Ciの板状線源を用いた。反応器内での線量率はそれぞれ、 $1.0 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^6$ r/hr、 6.0×10^5 r/hr、 1.2×10^6 r/hrであった。線量測定にはThe Victreen Instrument Co.製のRADOCAN (モデル575A)を用いた。

2.3 反応装置

(1) 小型流動層反応装置

Fig. 1に小型流動層反応装置を示す。反応器は内径5.5 cm、高さ15.0 cmのジャケット付ガラス製で、目皿にグラスフィルターを取付けたものである。この反応器で処理できるPVC量は約60 gである。

(2) 大型流動層反応器

Fig. 2に大型流動層反応装置を示す。反応器は内径9.5 cm、高さ32.0 cmのジャケット付ガラス製で、PVCを約400 g処理できる。

2.4 反応方法

(1) 小型流動層反応装置

フローシートをFig. 3に示す。PVCを充填後、流量計、乾燥精製塔（ソーダライム充填）、バブラー（濃硫酸充填）を通したBDガスを15分間流し、系内をBDで置換する。次いでBDを流しながら ^{60}Co 線を所定時間照射し、BDをPVCにグラフトさせる。別の実験で、PVC粒子に吸着したBDを窒素ガスによって十分脱離できることがわかっている²⁾ので、照射を終了したのち、窒素によって系内を置換し、吸着されたBDを十分脱離して反応を完結させる。グラフト率は重量増加より算出する。

(2) 大型流動層反応装置

フローシートをFig. 4に示す。まず高温用恒温槽と低温用恒温槽を通過した窒素を、比例制御調節計からの信号に応じて混合し、PVC層を所定の温度にしたのち、BDに切換え、温度を制御しつつ照射を開始する。ガス流量は毛細管型流量計および乾式ガスメータで測定し、流動層内の温度指示調節計用検出端にはサーミスタを用いた。比例制御調節計には応用電子工業製U-521Tを用いた。

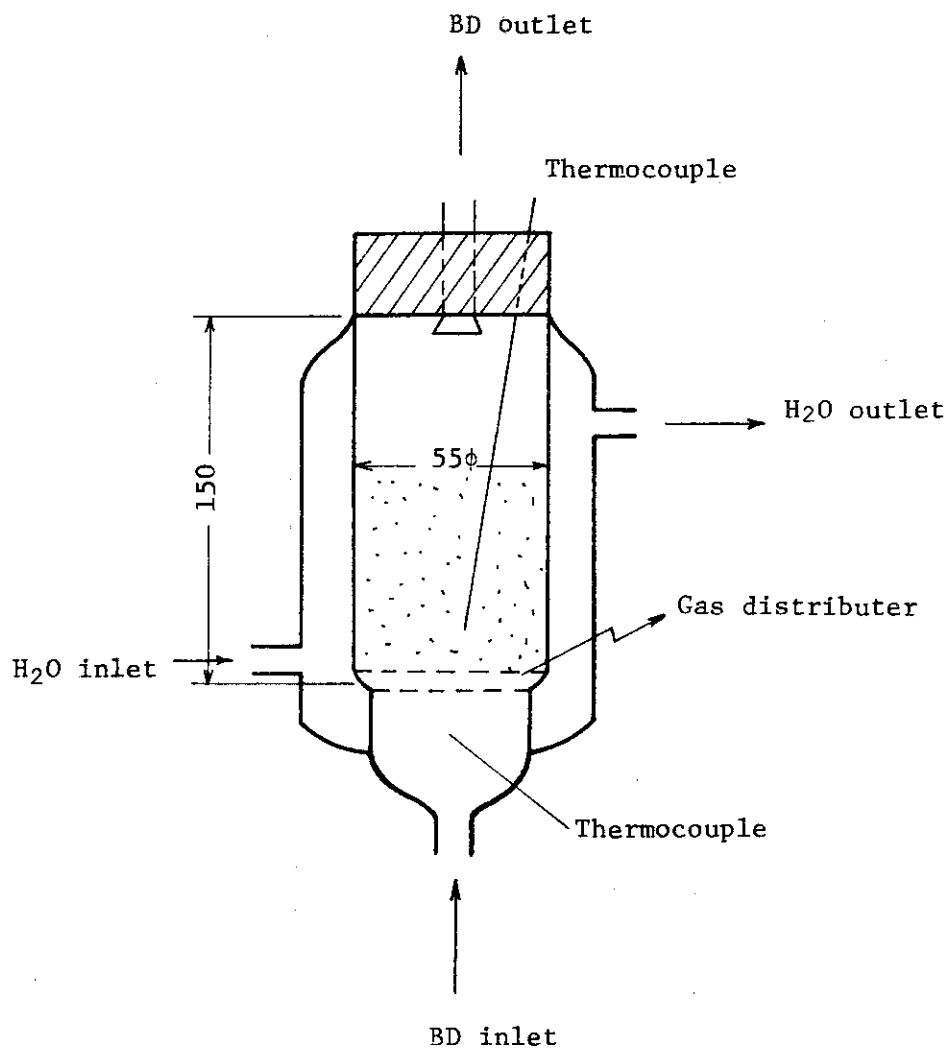


Fig. 1 Fluidizing bed (small scale reactor)

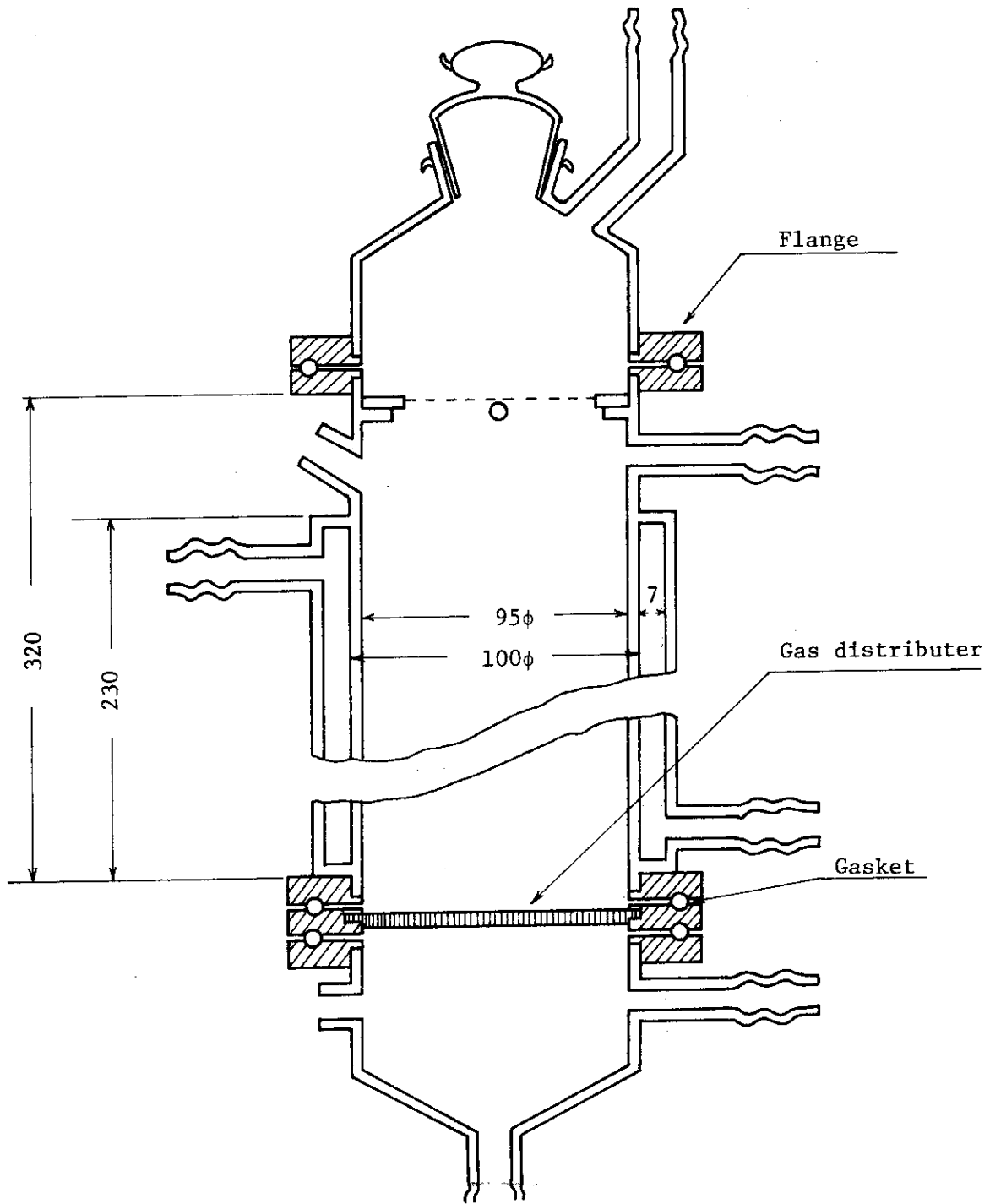


Fig. 2 Fluidizing bed (large scale reactor)

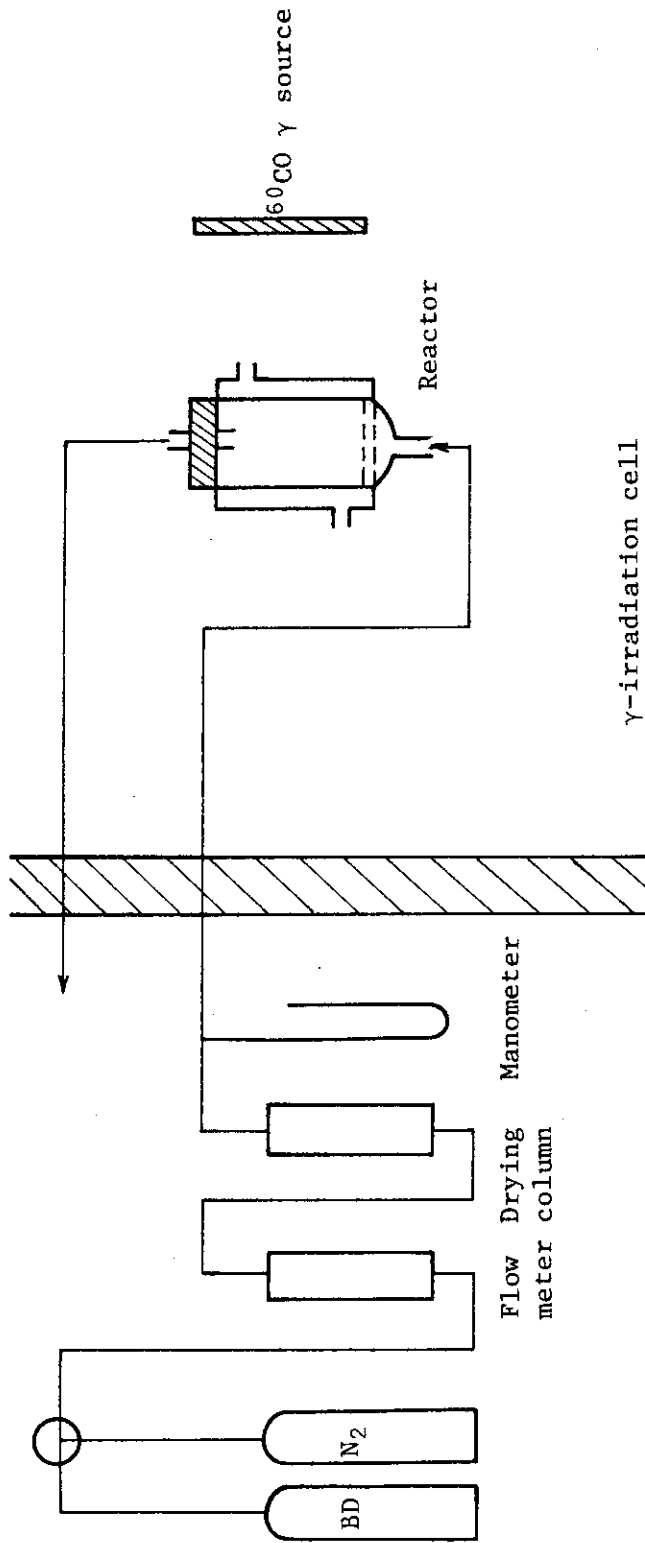


Fig. 3 Flow sheet for small fluidizing bed reactor

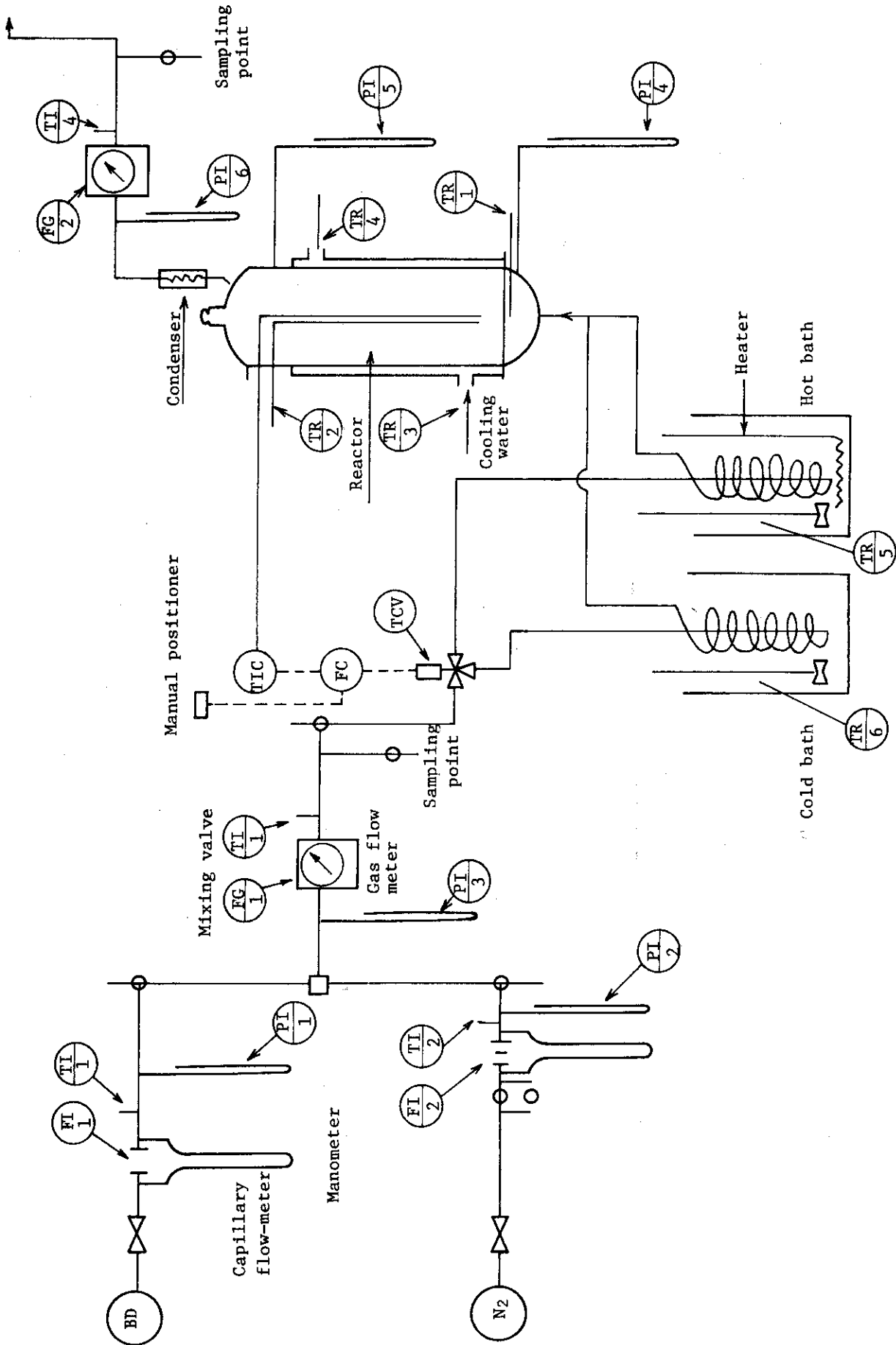


Fig. 4 Flow sheet for large scale fluidized bed reactor

3. 実験結果および考察

3.1 小型流動層反応装置による基礎実験

(1) 反応温度の影響

PVCに対するBDのグラフト反応において、グラフト率に及ぼす反応温度の影響をFig. 5に示す。実験範囲内では反応温度が高いほど高いグラフト率の得られることがわかった。また低温の場合には反応開始時に誘導期の存在することが認められた。この結果を固定層を用いた場合の実験結果¹⁾と比較したのがFig. 6である。この図には一例として反応温度60℃の結果を示すが、いずれの反応温度においても、流動層の方が高いグラフト率を与え、反応時間が長くなるほど両者の差が拡大することがわかった。このグラフの反応開始後10分間の平均グラフト率をもって初期反応速度とし、反応温度の影響を調べた。結果をTable 3に示す。反応温度が高くなるほど、流動層と固定層とで反応速度の差が顕著になった。これは高温になるとBDの供給が律速段階となり、PVCとBDとの接触が流動層に比べて不十分な固定層では、BDの拡散律速の影響が大きくなるためであろう。

Fig. 7には流動層における初期反応速度、および反応中の最大速度のアレニウスプロットを示す。これにより求めたみかけの反応の活性化エネルギーは、初期速度からは7.6 kcal/mol、最大速度からは3.0 kcal/molとなった。

Table 3 Initial Rate of Grafting of Butadiene onto PVC (Dose rate 1.8×10^6 r/hr)

Fluidized Bed		Fixed Bed ¹⁾	
Reaction Temp. (°C)	Reaction Rate (%/hr)	Reaction Temp. (°C)	Reaction Rate (%/hr)
14.5	4.0	17	2.6
26.0	12.0	-	-
41.0	21.0	40	18.5
58.0	37.2	60	25.3

(2) 線量率の影響

Fig. 8は反応温度40℃における線量率の影響を示す。線量率が高い程高いグラフト率を与えている。この図から初期反応速度および最大速度を求めて、線量率との関係をみたのがFig. 9である。いずれの場合にも反応速度は線量率の0.6乗に比例していることがわかる。これはPVCに対するBDのグラフト反応の停止反応がほぼ2分子的に起こっていることを示している。

(3) BD吸着量の影響

Fig. 10にはBD吸着量のグラフト率に及ぼす影響を示す。照射開始と同時にBDを供給し始めた場合には、照射前(15分前)から供給し始めた場合より低いグラフト率しか得られない。これは反応開始時のモノマー消費が大きく、供給が律速になっているためと考えられる。BD吸着量の影響をさらに明らかにするため、BDの吸着と⁶⁰Co γ 線の照射をくり返す、いわゆる間歇照射を行なった。照射前にBDを所定の時間(0, 5, 10, 15分)吸着させ、次いで5分照射する。このサイクルを4回くり返した場合のグラフト率は吸着時間の短い方からそれぞれ、4.5, 8.7, 9.5, 10.3%となった

(Fig. 10)。明らかにBDの吸着時間の長さがグラフト率に影響していることがわかる。一方、後効果重合の影響も考慮しなければならないので、BDを流しながら20分間照射し、照射終了後もBDを0, 15, 30分間流したところ、得られたグラフト率は8.2, 8.0, 8.5%で、照射終了後のBDの流通時間によらず一定値を示した。すなわちこの系では、後効果重合について考慮しなくてよいことが明らかになった。

(4) 気相グラフト反応と液相グラフト反応の比較

BDは冷却により容易に液化するので、液状モノマーとして使用することもできる。液状BDを用いたグラフト反応(ガラスアンプル中で反応)の結果を流動層の結果(気相グラフト)と比較すると(Fig. 11)、液相反応でのグラフト率の増加は反応初期では大きい、反応の進行と共に一定値に近づき、反応開始後60分ではほぼ一定になる。一方気相反応ではほぼ直線的にグラフト率が上昇し、反応開始後20分で液相反応のグラフト率を上回るようになった。このようにグラフト反応の挙動に差を生じる原因としては、① BD吸着量が液相と気相で異なる、② 吸着量の違いによりポリマー鎖の熱力学的挙動が異なる、③ 本実験での気相グラフト反応では、BDを流通させているので常に新鮮なモノマーが反応系に供給されているが、液相のアンプル実験では放射線による分解生成物がモノマー液中に溶解込み反応を阻害する、などが考えられる。

Fig. 11には液状BDを単独重合させた場合の収率も示した。PVCの共存する場合に比べて、生成量が極めて少ないことがわかる。これはPVCのラジカル生成のG値が10~15であるのに対し、液状BDの放射線重合のG値が $0.2^{3)}$ と小さいことに起因すると思われる。

3. 2 大型流動層反応装置の設計

(1) 設計方針

前項で述べた小型流動層による実験結果に基づいて、400g程度の物性試験用試料を作るために、大型流動層反応装置を設計した。

a. 装置の規模

装置の大きさについては、① 生成物の物性試験ができる量を製造しうる、② 流動層の高さと内径の比は静止時において1程度、などの点を条件として設定した。

b. 温度制御

一般に流動層を用いて発熱反応を行なう場合、温度制御が十分でないと反応の暴走がおこりうる。そのため本実験では原料ガスの温度を比例制御方式によって変え、層内の温度制御をすることにした。この制御方式の原理は、Fig. 4に示す三方電磁弁TCVを通して二分したガスを、高温用および低温用恒温槽に通して高温のガスと低温のガスを作り、混合して反応器に送る。弁の開度が変わるとガス温度が任意に変わるので、この弁の開度を流動層内の検知温度と比例的に連動させ、自動的に層内を設定温度に保たせるものである。この方式の特徴は、① 恒温槽の熱媒体により間接的に温度制御するのではなく、原料ガスそのものによる制御なので応答が速い、② オン-オフ弁ではないので圧力変動が少ない、③ 三方弁はニードル式なので温度の可変範囲が広い、④ 微調整が可能、などである。

(2) 装置の設計計算(記号は巻末)

a. 規模

PVCの充填密度 ρ_a が 500 kg/m^3 であるから、PVCの必要量Wを300gとすれば、充填量V =

$W/\rho_a = 6.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ となる。したがって流動層の高さ L （内径 D と等しくとる）は、 $L = D = (V/\pi)^{1/3} = 9.15 \times 10^{-2} \text{ m}$ となる。これにより装置の高さ L および内径 D を 10 cm とした。したがってPVCの充填量 $W = \frac{\pi}{4} D^2 L \rho_a = 0.39 \text{ kg} \approx 400 \text{ g}$ である。

b. 流動化条件

流動層の最低流動化速度 u_{mf} を白井の方法⁴⁾で求める。まず最低流動化係数 C_{mf} を 10^{-3} と仮定⁴⁾し、(1)式で仮定の流動化速度 u_{mf}' を求める。

$$u_{mf}' = C_{mf} \cdot g \cdot D_p^2 (\rho_s - \rho_F) / \mu_F \quad (1)$$

次いで u_{mf}' に対応するレイノルズ数 $(Re_p)_{mf}'$ を(2)式で計算する。

$$(Re_p)_{mf}' = D_p \cdot u_{mf}' \cdot \rho_F / \mu_F \quad (2)$$

補正係数 (u_{mf}/u_{mf}') を「流動層」⁴⁾P76の図6-6から求める。したがって u_{mf} が(3)式で求められる。

$$u_{mf} = u_{mf}' (u_{mf}/u_{mf}') \quad (3)$$

次に自由落下終端速度 u_t を同じく白井の方法⁴⁾で求める。まずストークスの法則が成立すると仮定して仮定の終端速度 u_t' を求める。

$$u_t' = g \cdot D_p^2 (\rho_s - \rho_F) / 18\mu_F \quad (4)$$

このときのレイノルズ数 $(Re_p)_{t'}$ を(5)式で求める。

$$(Re_p)_{t'} = D_p \cdot u_t' \cdot \rho_F / \mu_F \quad (5)$$

補正係数 (u_t/u_t') を「流動層」⁴⁾P49の図4-3から求める。したがって(6)式により u_t が求められる。

$$u_t = u_t' (u_t/u_t') \quad (6)$$

流動層を流動化する場合、流動化はガス流速が u_t と u_{mf} の間にあれば可能である。一般的には最適流動化速度 u_G は次式で与えられる。

$$u_G = \sqrt{u_t \cdot u_{mf}} \quad (7)$$

しかしこれは一つの目安で、実際にはこの値の前後相当な範囲まで流動化可能である。

BDと窒素(N_2)の混合ガスを使った場合の u_{mf} 、 u_t 、 u_G を計算し、温度およびBD濃度との関係を求めた。結果をFig. 12に示す。またPVC粒径との関係をFig. 13に示す。これらの図から、BDガスの流速 u_{BD} を $2.5 \sim 4.5 \text{ cm/sec}$ にすれば、かなり広い温度範囲およびガス組成で実験できることがわかった。

c. ガス流量

反応器の大きさおよび流動化条件から必要なガス量を求めると $\frac{\pi}{4} D^2 u_{BD} = 0.57 \sim 1.27 \text{ m}^3/\text{hr}$ となった。

d. 熱移動

まずPVC粒子-BDガス間の伝熱係数 h_p を次の(8)~(10)式から求める⁴⁾。

$$Re_p = D_p \cdot u_{BD} \cdot \rho_{BD} / \mu_{BD} \quad (8)$$

$$Pr = C_{p \cdot BD} \cdot \mu_{BD} / k_{BD} \quad (9)$$

$$(k_p D_p / k_{BD}) \epsilon_{BD} = 25 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} D_p^2 \quad (10)$$

ただし D_p はセンチメートル単位で表わされている。

流動時のPVC粒子表面積 A_p は流動時の粒子比表面積と流動層の容積から求められる。一般に球形粒子の比表面積は $6(1-\epsilon)/D_p$ (ϵ は空隙率)で与えられる。また流動時の流動層容積は静止時の1.5倍である(この値はガス流量によって変動する)。

次いで流動層-ジャケット間の総括伝熱係数 U を求める。ここで流動層-ジャケットの境界の状態をFig. 14のように表わす。層内に存在するPVC粒子の熱容量が一定で吹込まれたBDガスのみが流動層内において、熱交換するという定常状態では、境膜伝熱係数 h_1 は(11)式で近似的に与えられる⁴⁾。

$$h_1 = 0.28 C_{p \cdot BD} G_{BD}^{1.15} \quad (11)$$

次にジャケット側境膜の伝熱を考える。ジャケット二重管の相当直径 d_e を(12)式で求めれば、(13)式でレイノルズ数が与えられる。

$$d_e = d_o - d_s \quad (12)$$

$$Re = d_e u_w \rho_w / \mu_w \quad (13)$$

いま水の流速を $0.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ とすると u_w は $1.40 \times 10^2 \text{ m/hr}$ となり、(13)式に代入すると $Re = 644$ が得られる。すなわち、層流である。化工便覧P169⁵⁾によれば、層流の場合の管内強制対流伝熱による伝熱係数 h_2 は次のようになる。

$$h_2 = 1.86 (4w \cdot C_{p \cdot w} / \pi k_w \cdot L)^{1/3} (\mu_w / \mu)^{-0.14} (k_w / d_e) \quad (14)$$

したがって総括伝熱係数 U は(15)式で与えられる。

$$1/U = d_s / (d_t \cdot h_1) + 1/h_2 + (d_s - d_t) / 2k_G \quad (15)$$

ただし右辺第3項はガラス層による伝熱抵抗である。

流動層内の温度 t_g を 50°C 、冷却水の温度 t_w を 15°C としたときに、各物性値を使って式(10)及び(15)により $h_p \cdot A_p$ および U を求めると、それぞれ $9.5 \text{ kcal/hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 、および $55.3 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となった。

得られた $h_p \cdot A_p$ および U を用いて層内のPVC粒子の温度およびBD温度の経時変化を計算した。PVC, BD, 冷却水の温度をFig. 15のように表わし、グラフト反応によって発生した熱が、ジャケットとの熱交換、ガスおよびPVC粒子の温度上昇によって除去されるとすると、次の熱収支が成立する。

$$W_{PVC} \cdot r \cdot \Delta H_R = UA (t_3 - t_w) + W_{BD} C_{p \cdot BD} (t_2 - t_1) + W_{PVC} C_{p \cdot PVC} dt_3/d\theta \quad (16)$$

$$W_{BD} C_{p \cdot BD} (t_2 - t_1) = h_p A_p (t_3 - t_2) \quad (17)$$

但し、 r 、 ΔH_R はそれぞれBDのグラフト重合反応速度および反応熱である。ここで次の変換を行なう。

$$a = W_{BD} C_{p \cdot BD} / h_p A_p \quad (18)$$

$$b = W_{BD} C_{p \cdot BD} / W_{PVC} C_{p \cdot PVC} \quad (19)$$

$$c = r \Delta H_R / C_{p \cdot PVC} \quad (20)$$

$$d = UA / W_{PVC} C_{p \cdot PVC} \quad (21)$$

$$p = \frac{b}{a+1} + d \quad (22)$$

$$q = \frac{b t_1}{a+1} + d t_w + c \quad (23)$$

(18)~(23)式を用いると、(16)、(17)式から(24)式が導かれる。

$$(t_3 - q/p) / (t_w - q/p) = \exp(-p \cdot \theta) \quad (24)$$

したがって(24)式により、流動層内のPVC温度 t_3 の経時変化を計算することができる。 t_3 が求められると、(16)または(17)式で t_2 も計算できる。

入口ガス温度 t_1 を0℃、および80℃、ジャケット水温 t_w を15℃とそれぞれ一定にしたときのPVC温度 t_3 、およびBD温度 t_2 の計算結果をFig. 16, 17に示す。ここで反応速度 r は温度によらず一定であるとみなす。図から、① 反応を開始して一定温度になるまでに約12分を要すること、② 供給されたBDはPVC粒子と熱交換して直ちに温度上昇し、ほぼPVC粒子と同じ温度になるが、入口温度が0℃の場合は常にPVC粒子温度より低めであり、入口温度が80℃の場合にはPVC粒子温度より高めになることがわかった。したがって反応初期から層内温度を一定に保つためには、(24)式において $\theta \rightarrow \infty$ のときの層内温度 t_3 を求め、この温度に調節計をセットすればよい。

なお(16)式において冷却水とBDガスが熱交換するとして t_2 、 t_3 を計算すると $\theta \rightarrow \infty$ のときの値が $t_w=0℃$ で81.6℃、 $t_w=80℃$ で158.3℃となり、除熱が十分行なわれないことになる。したがって(16)においては冷却水とPVCとの熱交換のみを考えればよい。

e. 圧損失

流動層自体の圧損失 Δp は $\Delta p = W_{PVC} / S = 51 \text{ kg/m}^2$ であり、目皿の圧損失 $30 \sim 40 \text{ kg/m}^2$ (別の実験)を加えると、最大 100 kg/m^2 が見込まれる。

3.3 流動層による反応制御

(1) 小型流動層

2で設計した比例温度制御方式を用いて小型流動層反応装置を作動させ、PVCに対するBDのグラフト反応における発熱が制御できるかどうかを調べた。線量率を 6×10^5 r/hr、および 2×10^5 r/hrとし、ジャケット温度を40℃、層内設定温度を42℃とした。比例温度制御の比例帯巾を0, 3, 5%としたところ、照射開始と共に層内温度はFig. 18, 19に示すように変化した。

線量率 6×10^5 r/hrで比例調節計を働かさなかった場合、層内温度は徐々に上昇し、最低温度と最高温度の差が約8℃あった。一方比例調節計を働かせた場合は、照射開始直後にほぼ一定温度になり、層内温度は ± 1 ℃以内で設定温度に保たれた。

線量率を 2×10^5 r/hrにした場合にも、比例調節計を働かせると ± 1 ℃以内で設定温度に保たれた(Fig. 19のNo.4)。しかしガス量を調節する弁の開度を一定値(40%)に保った場合には、層内温度が上昇始めると制御困難になった(Fig. 19のNo.5)。また比例帯巾が小さい(1%)と、設定温度 ± 2 ℃の範囲で層内温度が周期的に変動した(Fig. 19のNo.6)。

(2) 大型流動層

小型流動層装置では比例温度制御方式により層内温度が精度よく(± 1 ℃以内)設定温度に保つことができたので、これを大型流動層装置に適用した。線量率を 1.2×10^6 r/hrおよび 6×10^5 r/hrとし、ガス流量を設計計算で得た流量範囲のほぼ平均値に相当する17ℓ/minにした。反応中の層内温度、ガス温度の経時変化をFig. 20~Fig. 25に示す。

Fig. 20は線量率 1.2×10^6 r/hrにおいて比例制御させない場合である。図中の点線は(16)式による計算値で、ほぼ実測された層内温度と一致する。層内温度は照射開始と共に上昇しているが、(16)式による計算値よりは平衡に達する時間が長くなった。そのため比例帯巾を3%として比例温度調節を行なった。Fig. 20と同一条件で設定温度を45℃とするとFig. 21に示すように層内温度は振動しながら設定温度を上下し、入ガス温度 t_1 は大きく振動する。しかし10分以後は低温ガスのみが流れるようになった。これは反応が激しすぎ発熱量が大きく、これを冷却するために低温ガスのみが流れたことを示す。したがって線量率を下げて反応を抑制する必要がある。そのため以後の実験は線量率を 6×10^5 r/hrとし、また除熱効果を増すため水を飽和させたガスを送った。

比例帯巾を3%としたときの結果をFig. 22に示す。この場合、層内温度の振動は認められるものの ± 4 ℃以内で設定温度に保つことができた。

小型流動層の結果から、比例帯巾を大きくすれば振動が少なくなると考えられる。そこで比例帯巾を5~10%としたのがFig. 23である。反応開始後30分間は層内温度、ガス温度共振動しているが、それ以後はほぼ一定温度に保つことができた。したがって比例帯巾を5~10%にしておけば、この反応の発熱を十分制御できることがわかった。

層内温度の変化を見ながらガス流量を手動で調整すれば、更に細かい制御が可能である。Fig. 23と同じ反応条件で手動調節したのがFig. 24である。Fig. 23に比べ層内温度が一定になるまでに要する時間は約10分短縮できた。Fig. 25も手動調節した場合で、ジャケット温度はFig. 24の場合より15℃高くなっている。この場合には層内温度は反応開始10分後にほぼ一定になったが、ガス温度は周期的に変動した。Fig. 24とFig. 25の結果を比較すると、ガス温度の振動現象はジャケット温度の高さに依存することがわかる。

この実験のように層内温度を反応ガス流量とジャケット温度で制御しようとするれば、両者の温度制御に対する寄与を考慮する必要がある。それには(16)式の第1項と第2項を比較すればよい。例として

Fig. 23 の場合について第1項, 第2項の値を計算する。Fig. 15 において $U = 55.3 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{C}$, $A = \pi D \ell = 3.1 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, $t_3 = 56 \text{ C}$, $t_w = 48 \text{ C}$, $W_{BD} = u_{BD} \cdot \rho_{BD} = 2.2 \text{ kg/hr}$, $C_{p \cdot BD} = 0.25 \text{ kcal/kg} \cdot \text{C}$, $t_4 = t_3 = 56 \text{ C}$, $t_1 = 25 \text{ C}$ とすると, $UA(t_3 - t_w) = 13.9 \text{ kcal/hr}$, $W_{BD} \cdot C_{p \cdot BD}(t_4 - t_1) = 16.6 \text{ kcal/hr}$ となる。したがってジャケットによる除熱が45%, 反応ガスによる除熱が55%となる。ジャケット温度 t_w と層内温度 t_4 との差を大きくすればするほど, 前者の寄与が大きくなる。すなわち反応ガスによって流動層の層内温度を制御するためには, ジャケット温度をなるべく層内温度に近づけることが必要である。

Fig. 20 に示したように, 層内温度の実測値は計算結果と大体一致した。したがって設計計算の項で述べたように, 比例温度制御のためには $\theta \rightarrow \infty$ のときの層内温度 t_3 を設定温度にすればよいということになる。しかし, Fig. 21~25 に示したように, 層内温度を比例制御するためには入ガス温度 t_1 が大きく振動してしまった。この影響が層内温度 t_3 にも顕われ, 振幅は小さいが振動する現象がみられた。その際層内温度は入ガス温度に比べ約半周期(時間にして3~4分)の遅れがあった。これはいわゆる「むだ時間⁶⁾」と呼ばれるもので, 層内温度を検知してバルブの開度を調節した後, 層内にガスが入り, 加熱または冷却を開始するまでに要する時間おくれである。

比例制御を十分行なわせるため, 本実験では入ガスに水を飽和させたり, 線量率を下げて反応を抑制した。その効果は Fig. 20~25 に示したようにながりの効果があった。しかしプロセス制御の立場からすれば, 比例動作に加えて, 積分動作, 微分動作を行なう必要がある。それに近いものとして Fig. 24, 25 では手動で調整を行ない, 比例制御だけの場合より良好な結果を得た。したがって今後さらに制御を十分行なわせるにはPID(比例+積分+微分)制御が必要となろう。

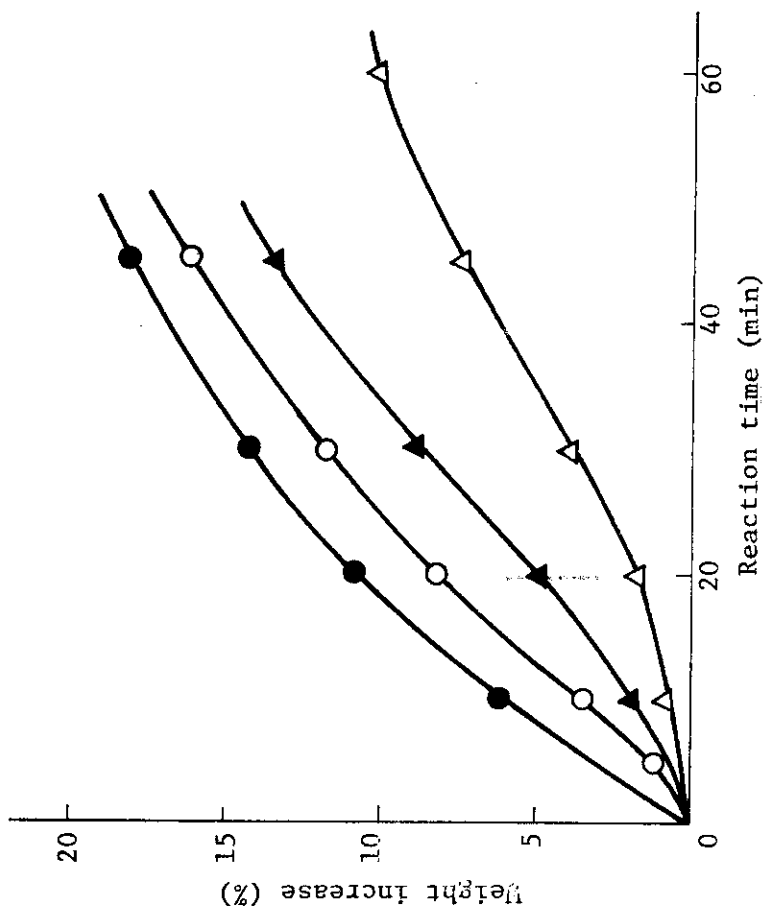


Fig. 5 Influence of reaction temperature on reaction rate

Dose rate 1.8×10^6 r/hr, Reactor; Small Fluidized bed

- | | | | |
|---|------|---|------|
| ● | 58°C | ▲ | 26°C |
| ○ | 41°C | △ | 15°C |

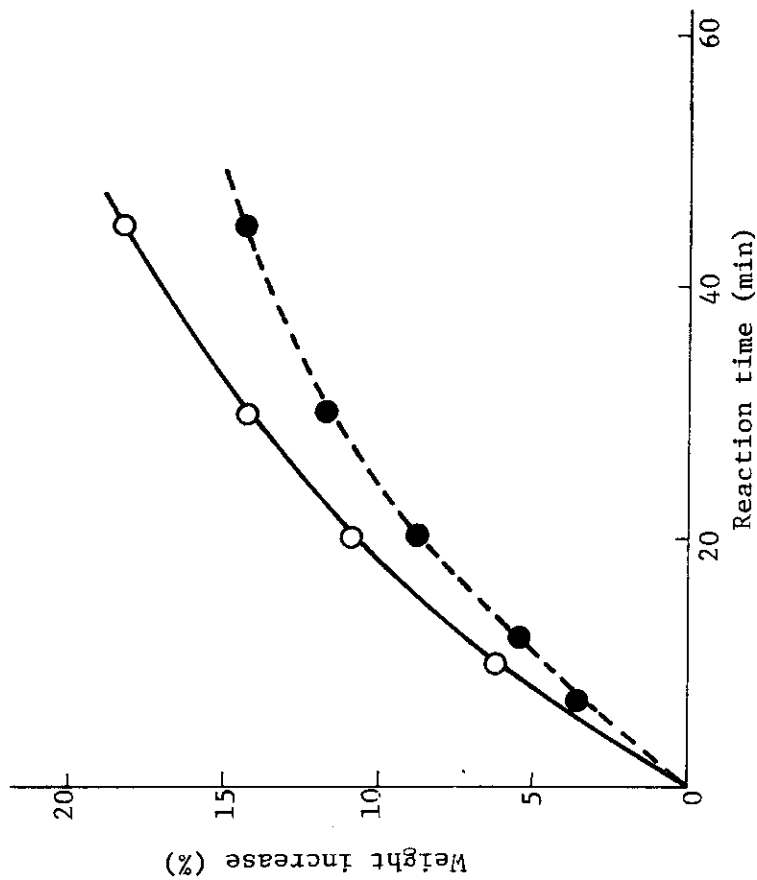


Fig. 6 Comparison of reaction rates of fluidized bed and fixed bed⁽¹⁾

- | | | | |
|---|-----------|---|------|
| ○ | Fluidized | ○ | 58°C |
| ● | Fixed | ● | 60°C |

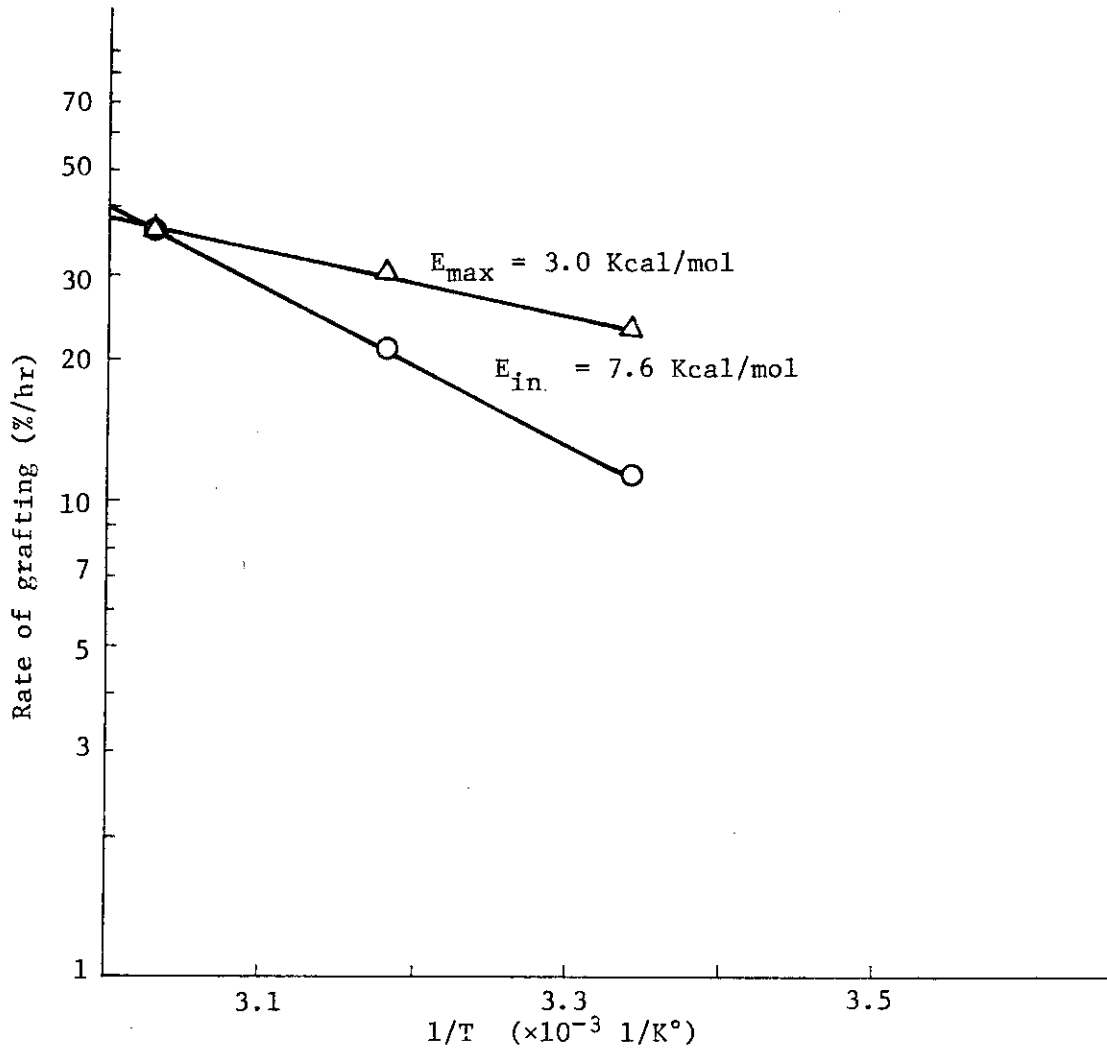


Fig. 7 Arrhenius plots of grafting rate

-△- Maximum rate
 -○- Initial rate

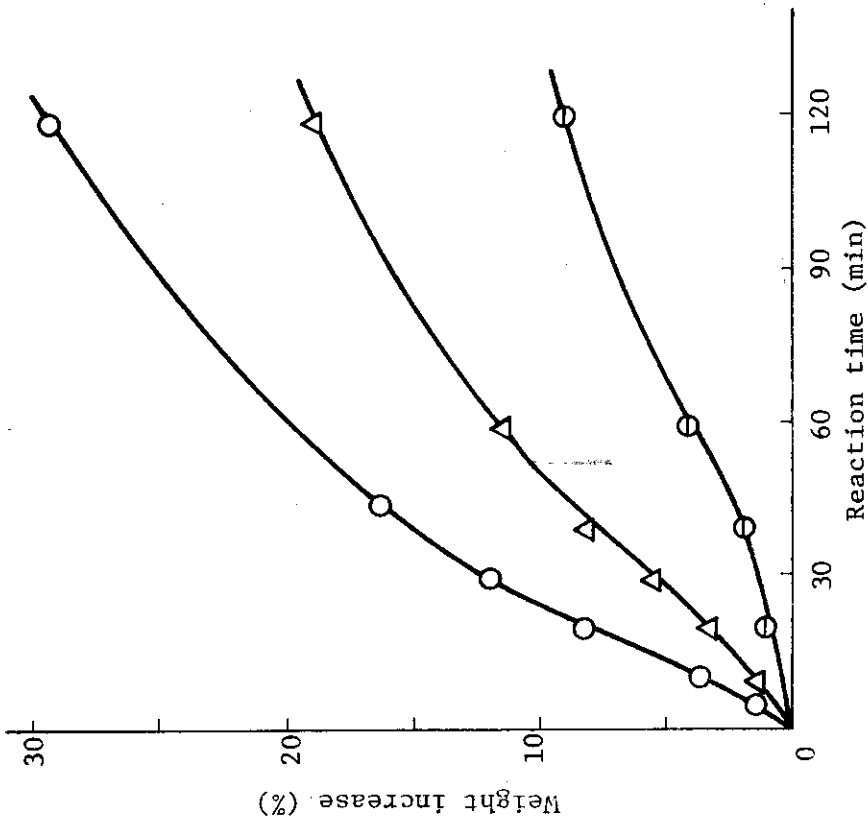


Fig. 8 Effect of dose rate on reaction rate at 40°C

- Dose rate 1.8×10^6 r/hr
- △- " 5.0×10^5 "
- ⊖- " 1.0×10^5 "

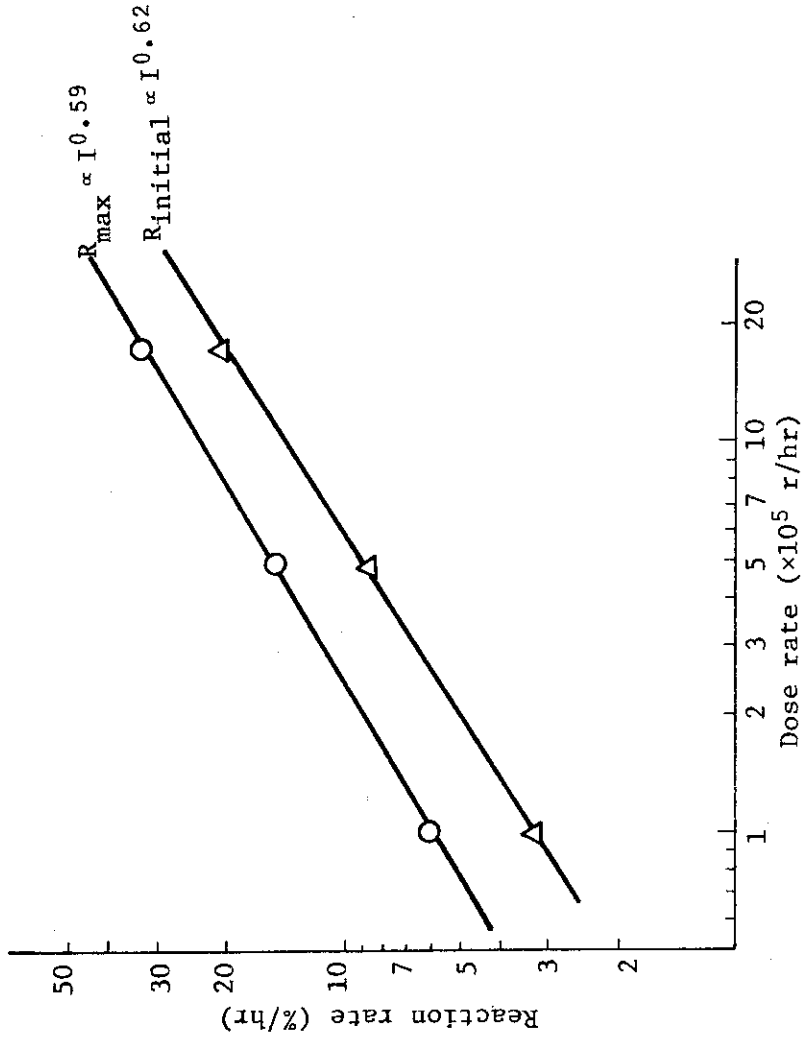


Fig. 9 Effect of dose rate on reaction rate at 40°C

- maximum reaction rate
- △- initial reaction rate

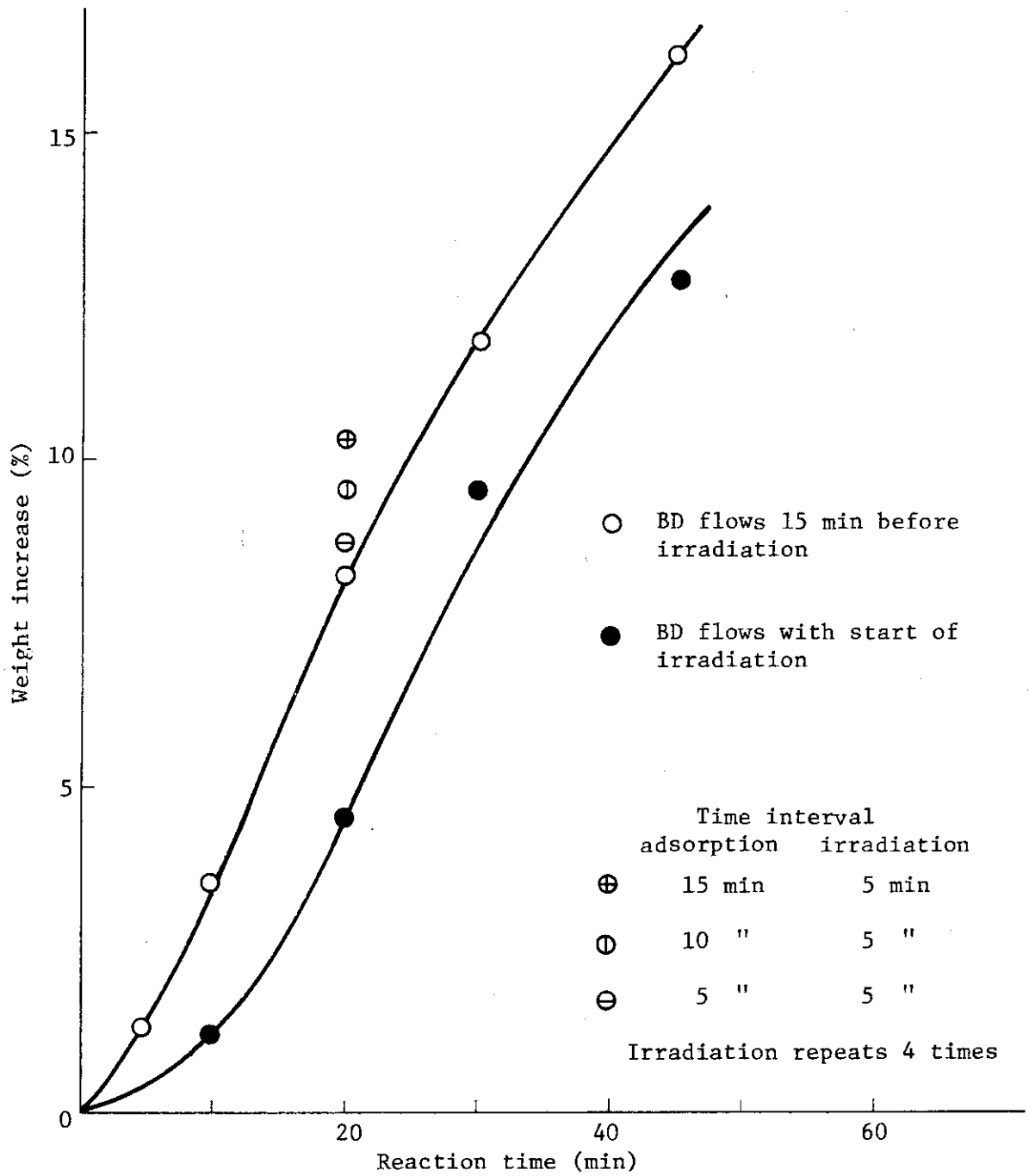


Fig. 10 Influence of adsorption of BD on reaction rate
 (Reaction temp. 40°C, Dose rate 1.8×10^6 r/hr)

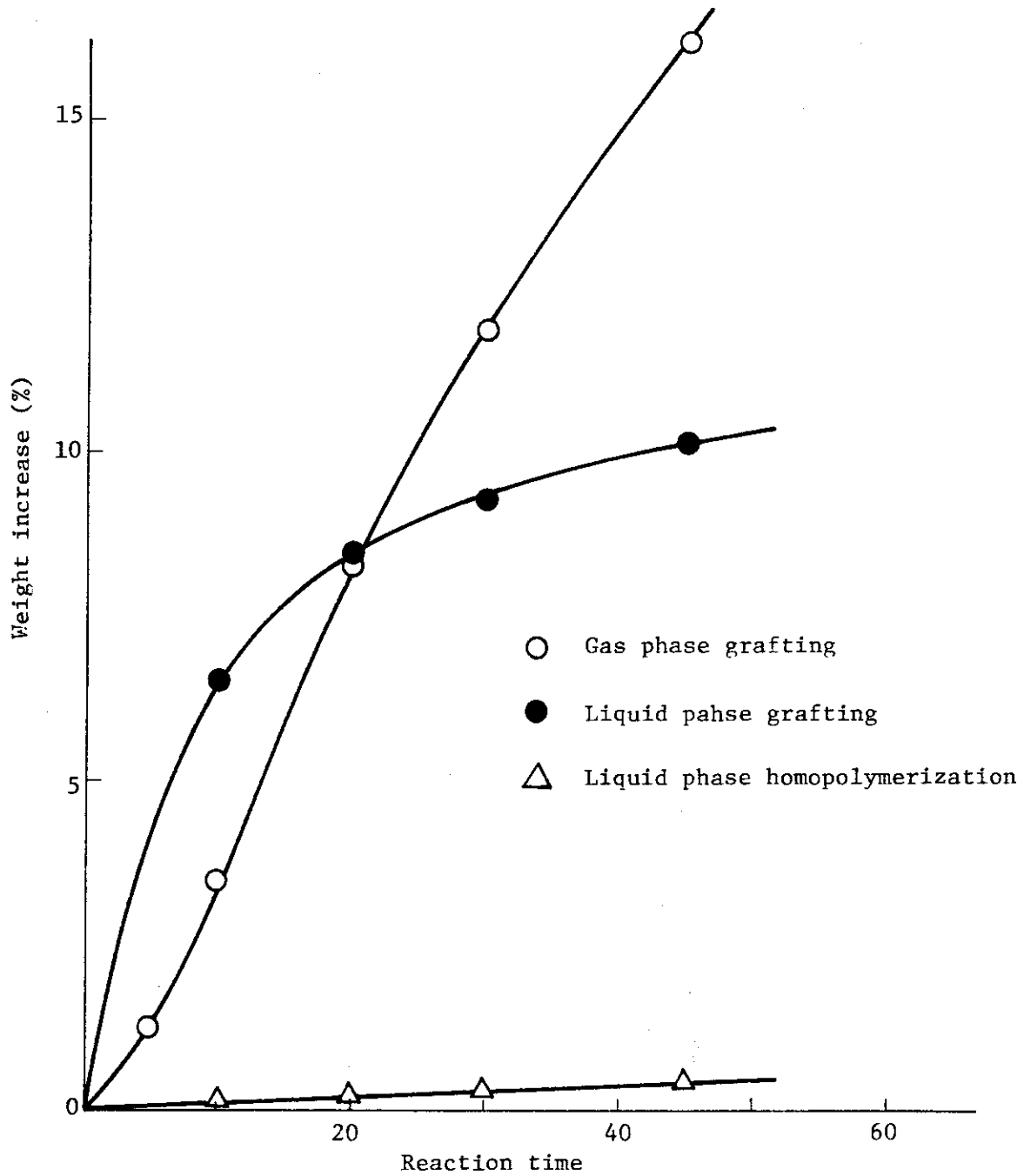


Fig. 11 Comparison of liquid phase and gas phase graft polymerization
(Reaction temp. 40°C, Dose rate 1.8×10^6 r/hr)

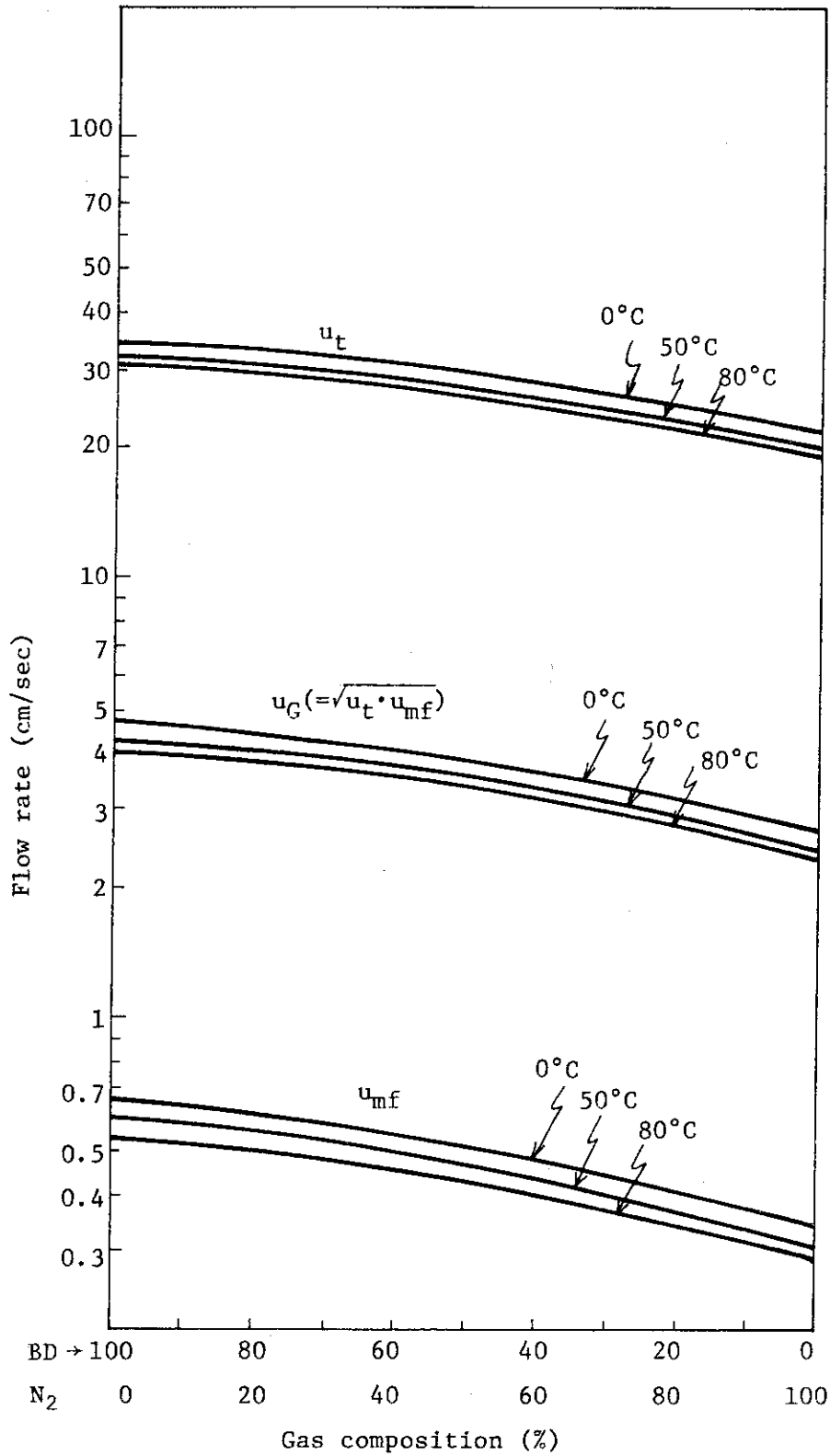


Fig. 12 Influence of gas composition of u_{mf} , u_t and u_G .

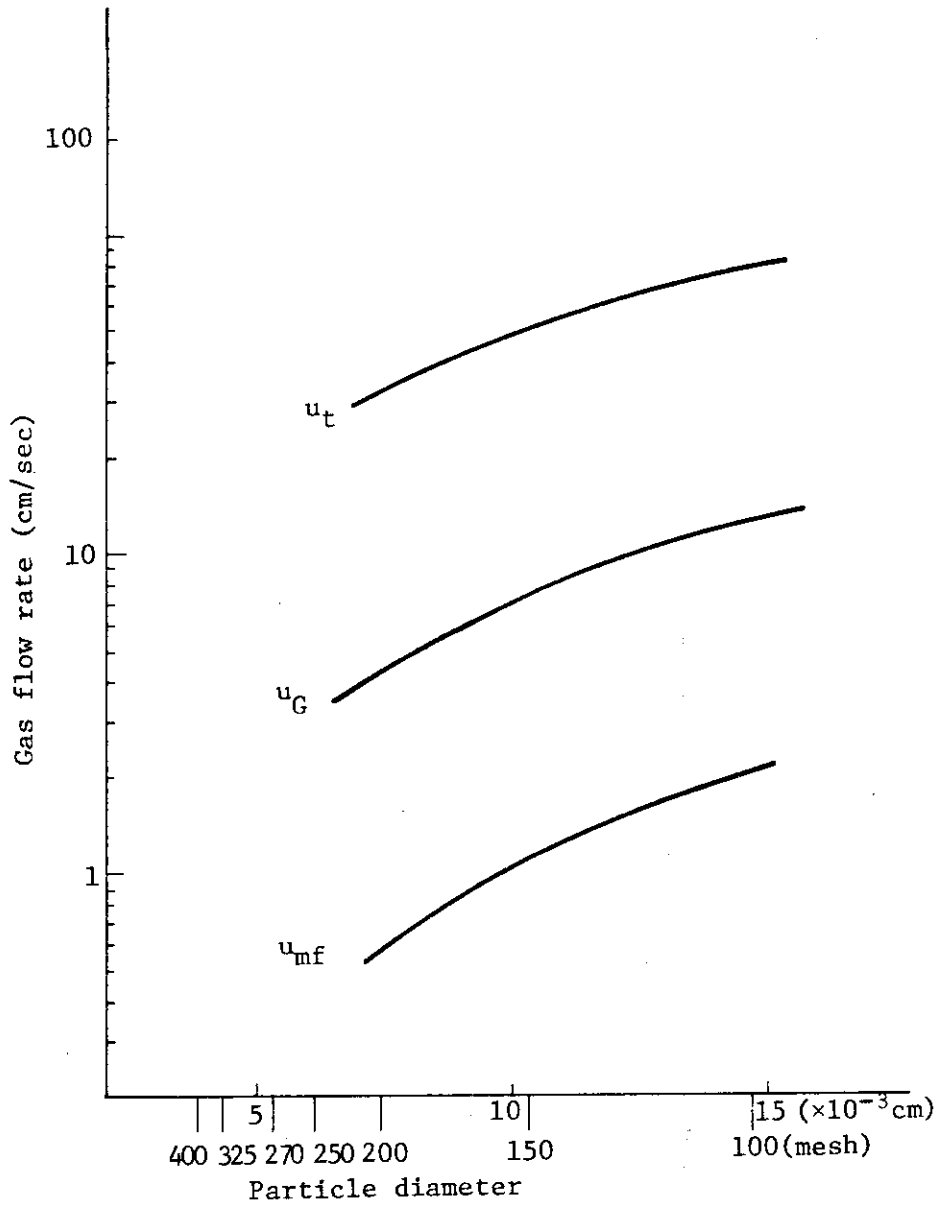


Fig. 13 Relation between particle diameter and fluidizing gas flow rate ($\delta_s=1.35$)

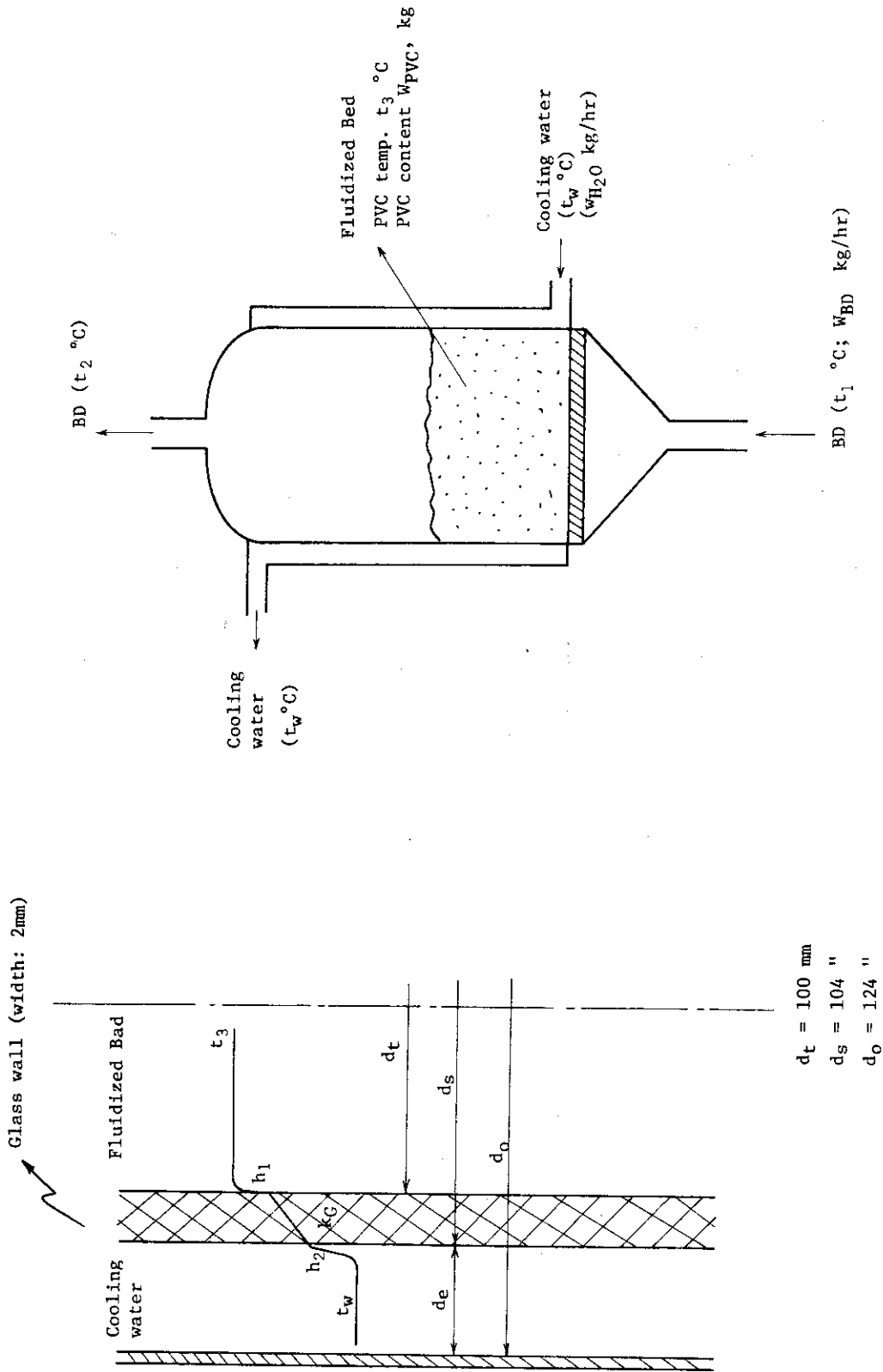


Fig. 15 Temperature of components

Fig. 14 Detailed Sketch of Boundary

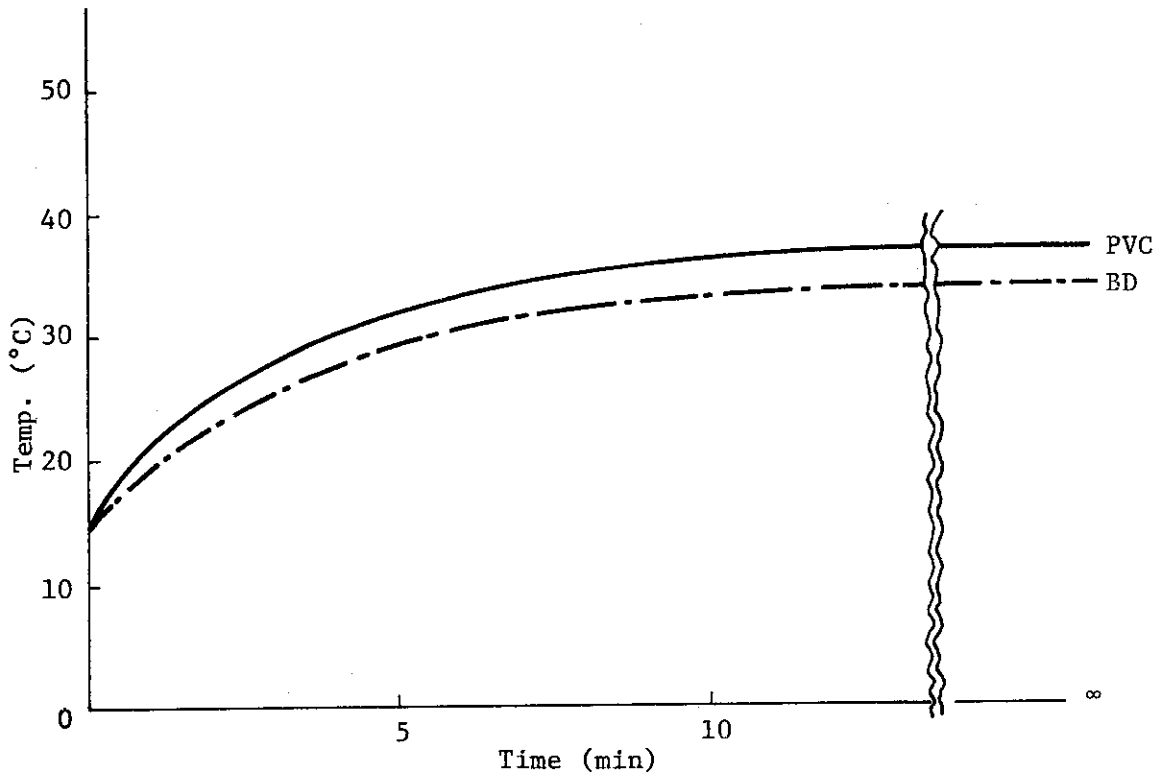


Fig. 16 Change of temperature in fluidized bed calculated by Eq. 18
 $t_1 = 0^\circ\text{C}$

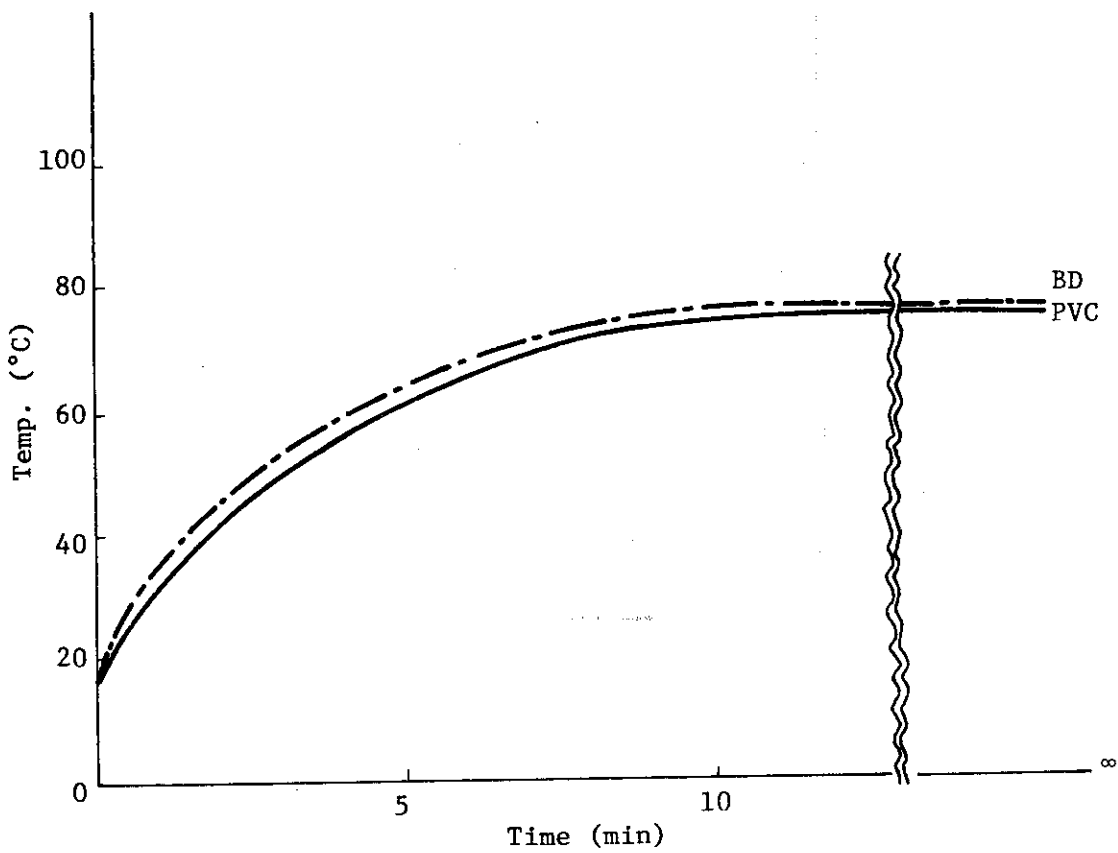


Fig. 17 Changes of temperatures in fluidized bed calculated by Eq. 18
 $t_1 = 80^\circ\text{C}$

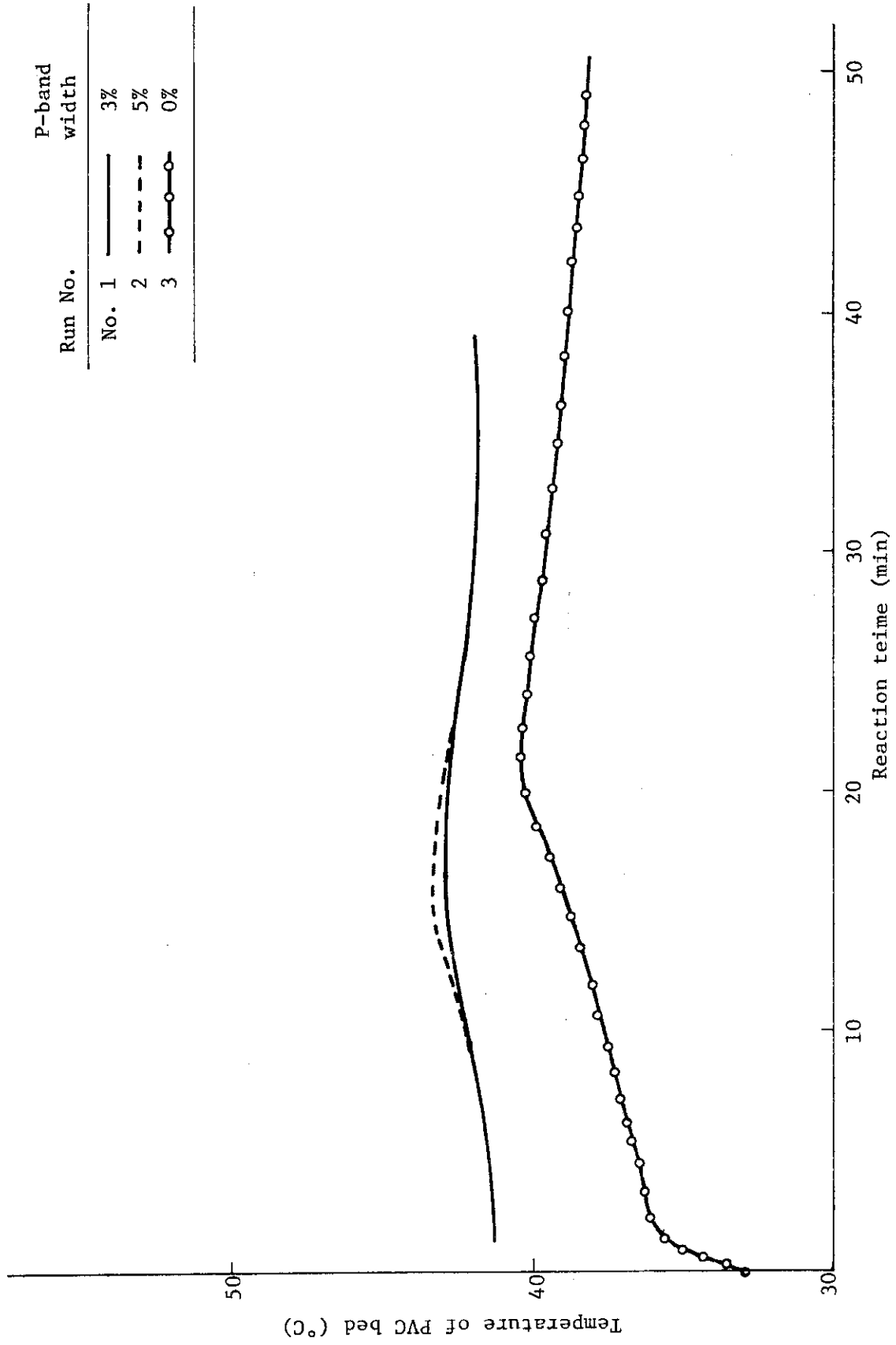


Fig. 18 Temperature changes of small fluidized bed
 Dose rate 6×10^5 r/hr
 gas flow rate 8.9 l/min

Run No.
No. 4 ——— P-band 5%
5 - - - - - Valve opening is fixed (40%)
6 —○— P-band 1%

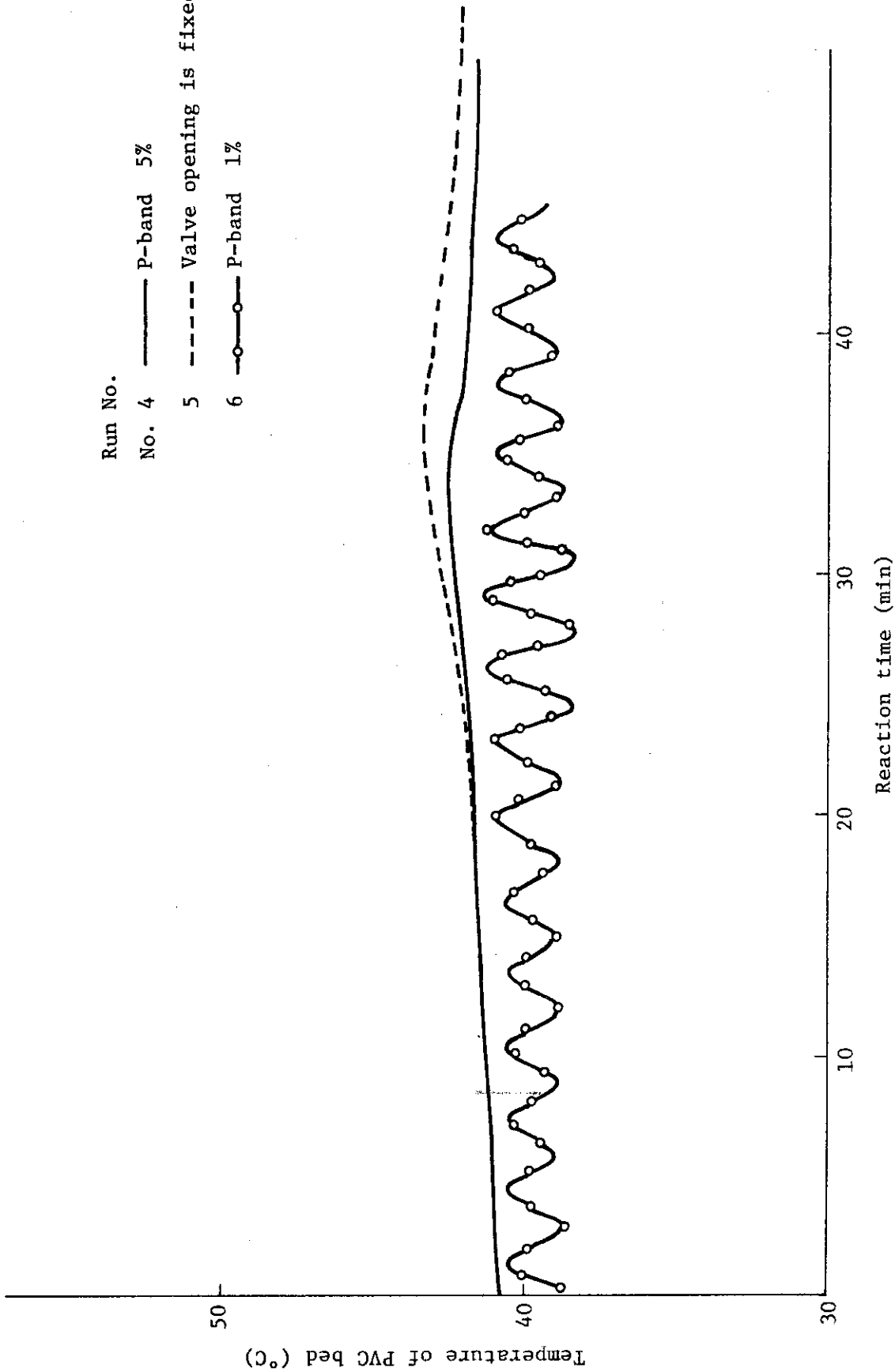


Fig. 19 Temperature changes of small fluidized bed

Dose rate 2×10^5 r/hr
Gas flow rate $8 \sim 9$ l/min

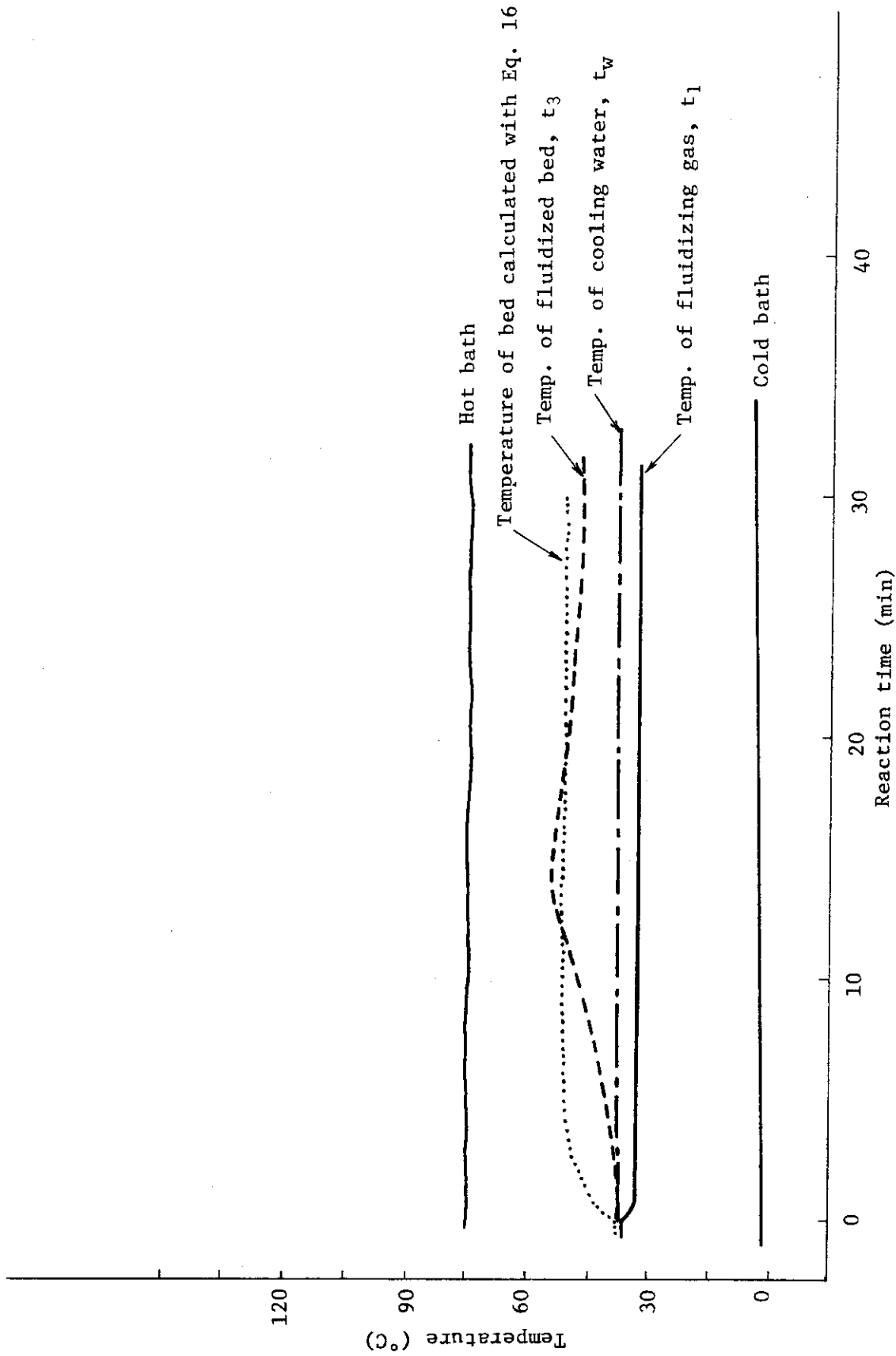


Fig. 20 Temperature changes without proportional controlling

Dose rate : 1.2×10^6 r/hr

Gas flow rate: 17 l/min

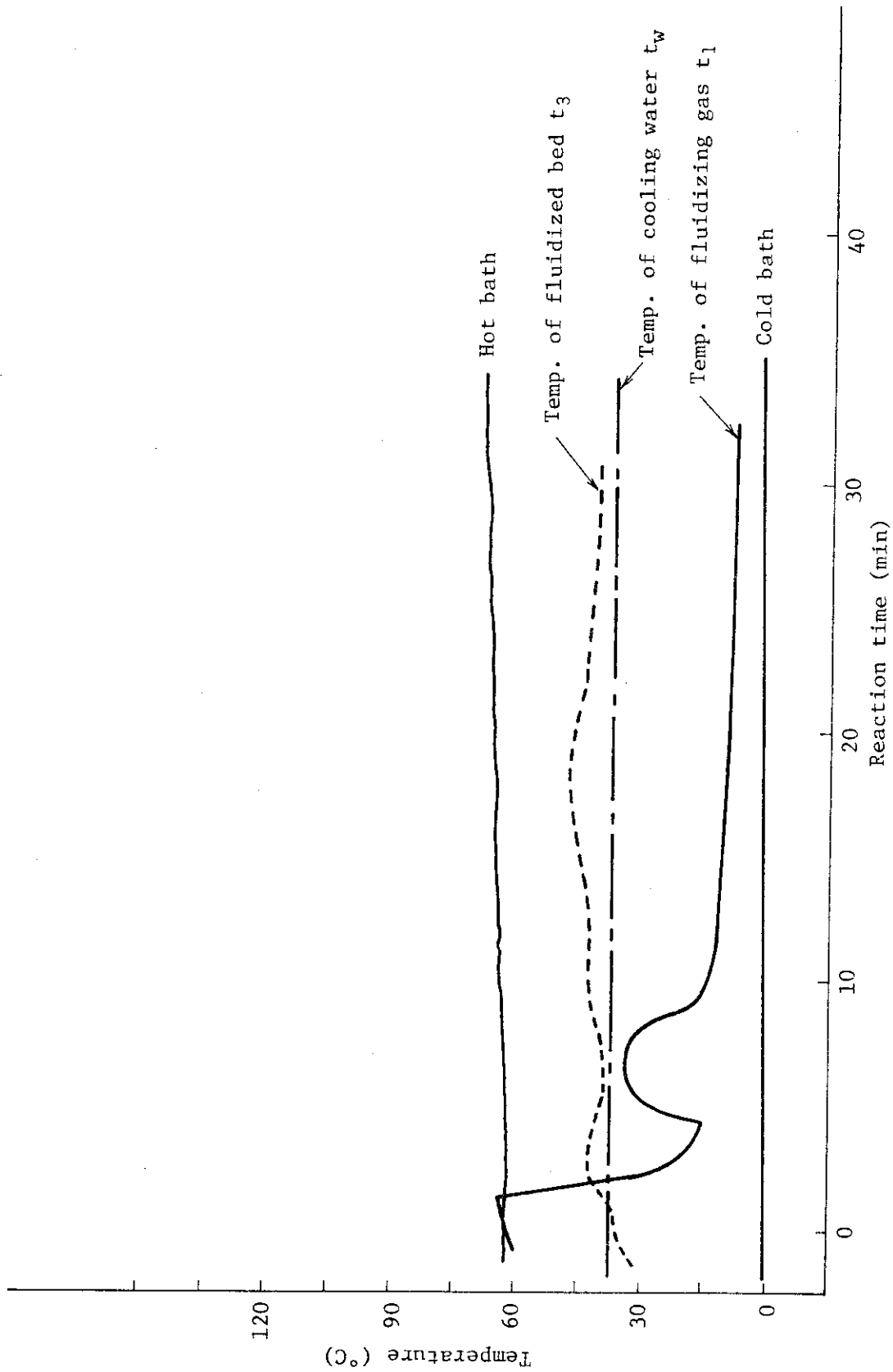


Fig. 21 Temperature changes with P-band width, 3%

Dose rate : 1.2×10^6 r/hr
 Gas flow rate : 17 μ /min
 Setting temperature: 45°C

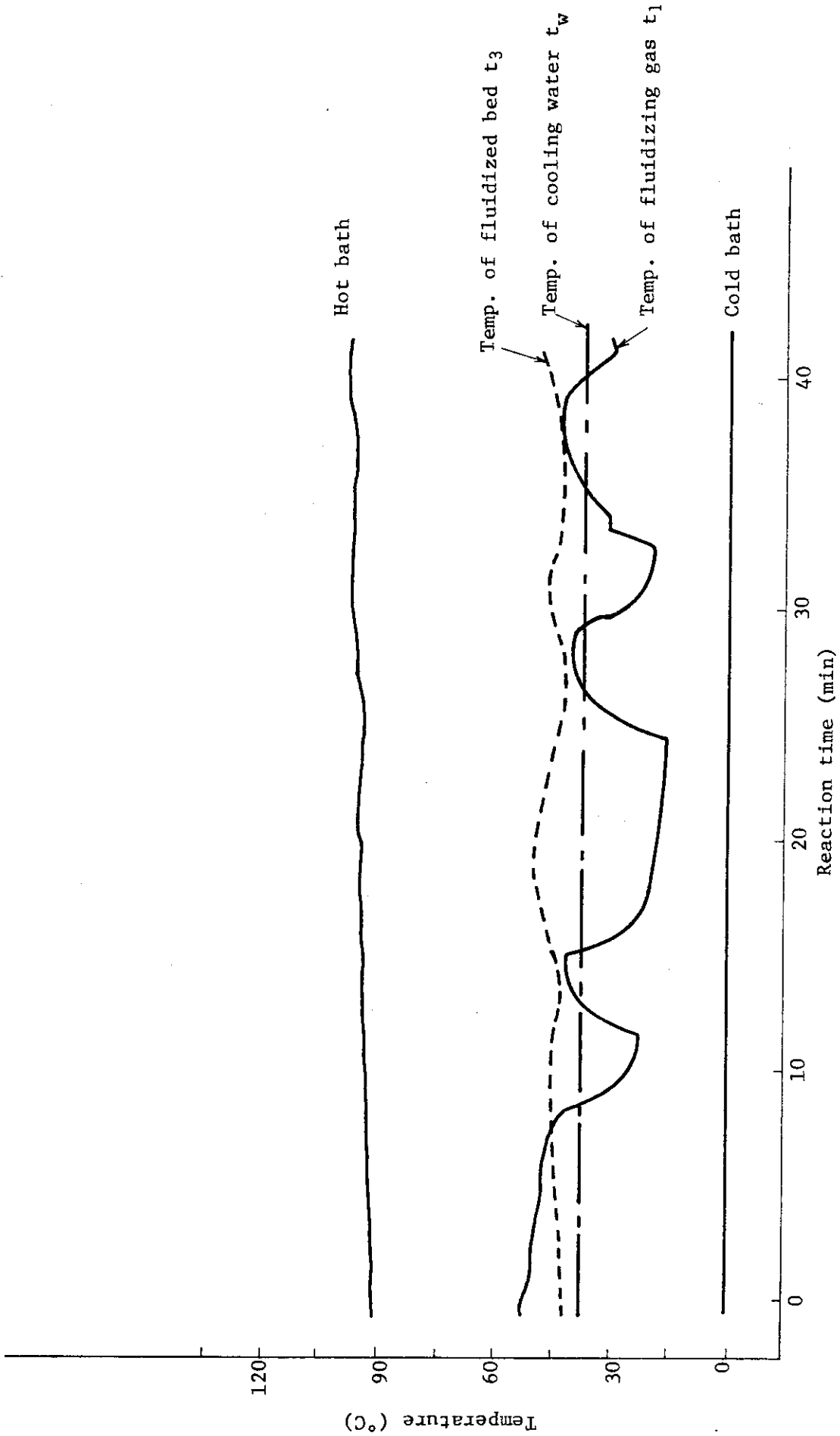


Fig. 22 Temperature changes with P-band width 3%

Dose rate : 6×10^5 r/hr

Gas flow rate : 17 ℓ /min

Setting temp. : 45°C

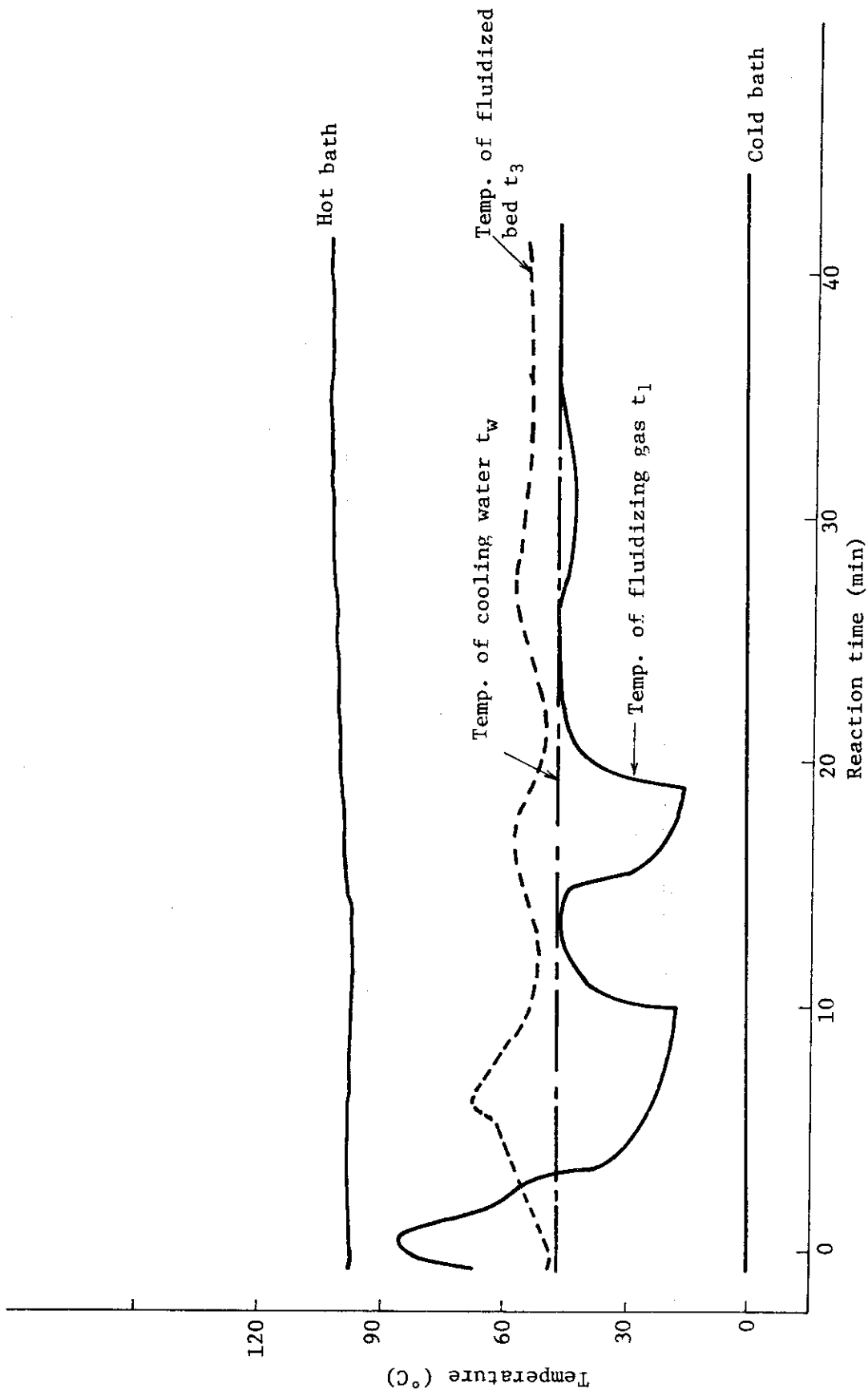


Fig. 23 Temperature changes with P-band width: 5~10%

Dose rate : 6×10^5 r/hr

Gas flow rate : 17 ℓ /min

Setting temperature: 55°C

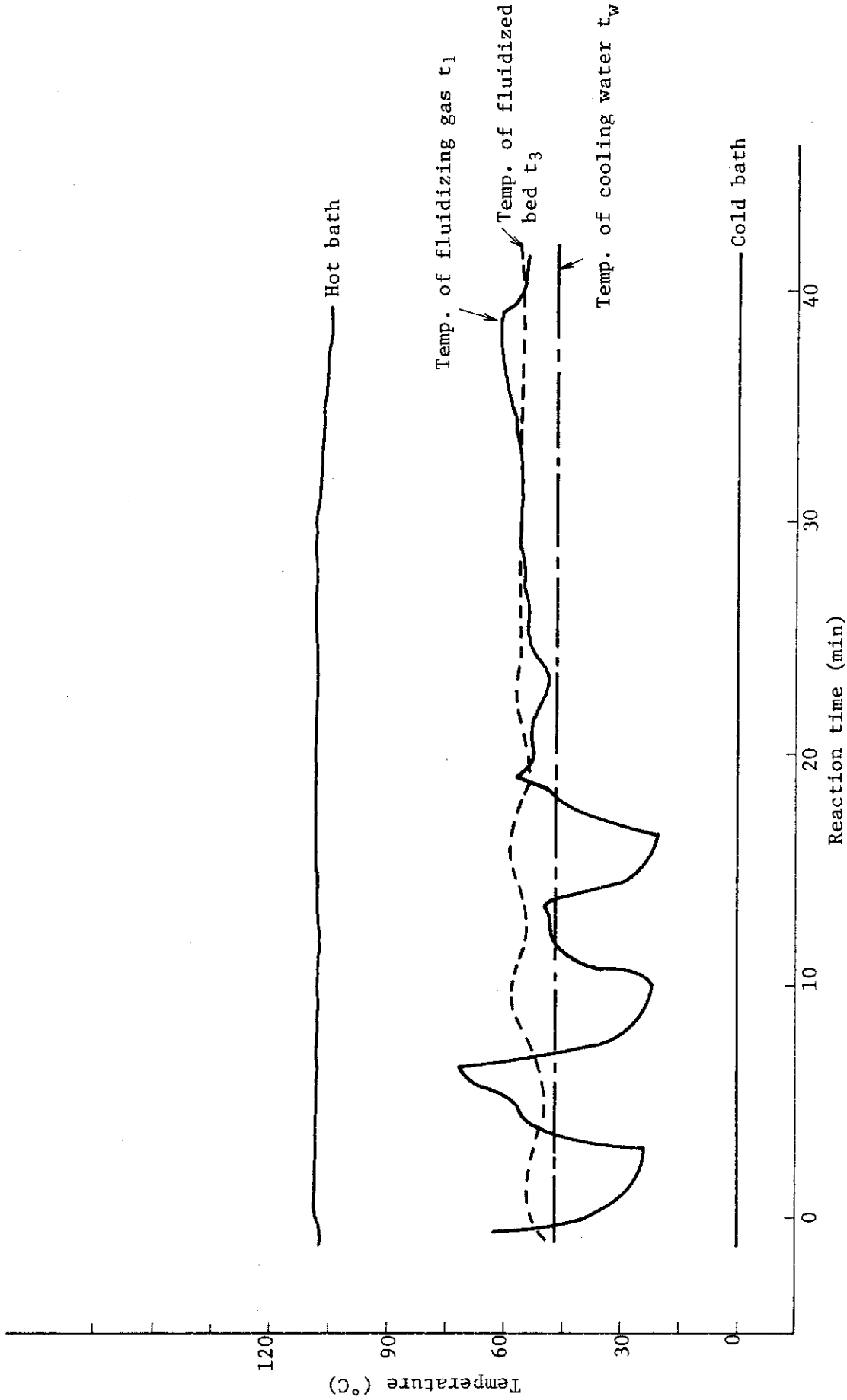


Fig. 24 Temperature changes by manual control

Dose rate : 6×10^5 r/hr
 Gas flow rate : 17 l/min
 Setting temperature: 55°C

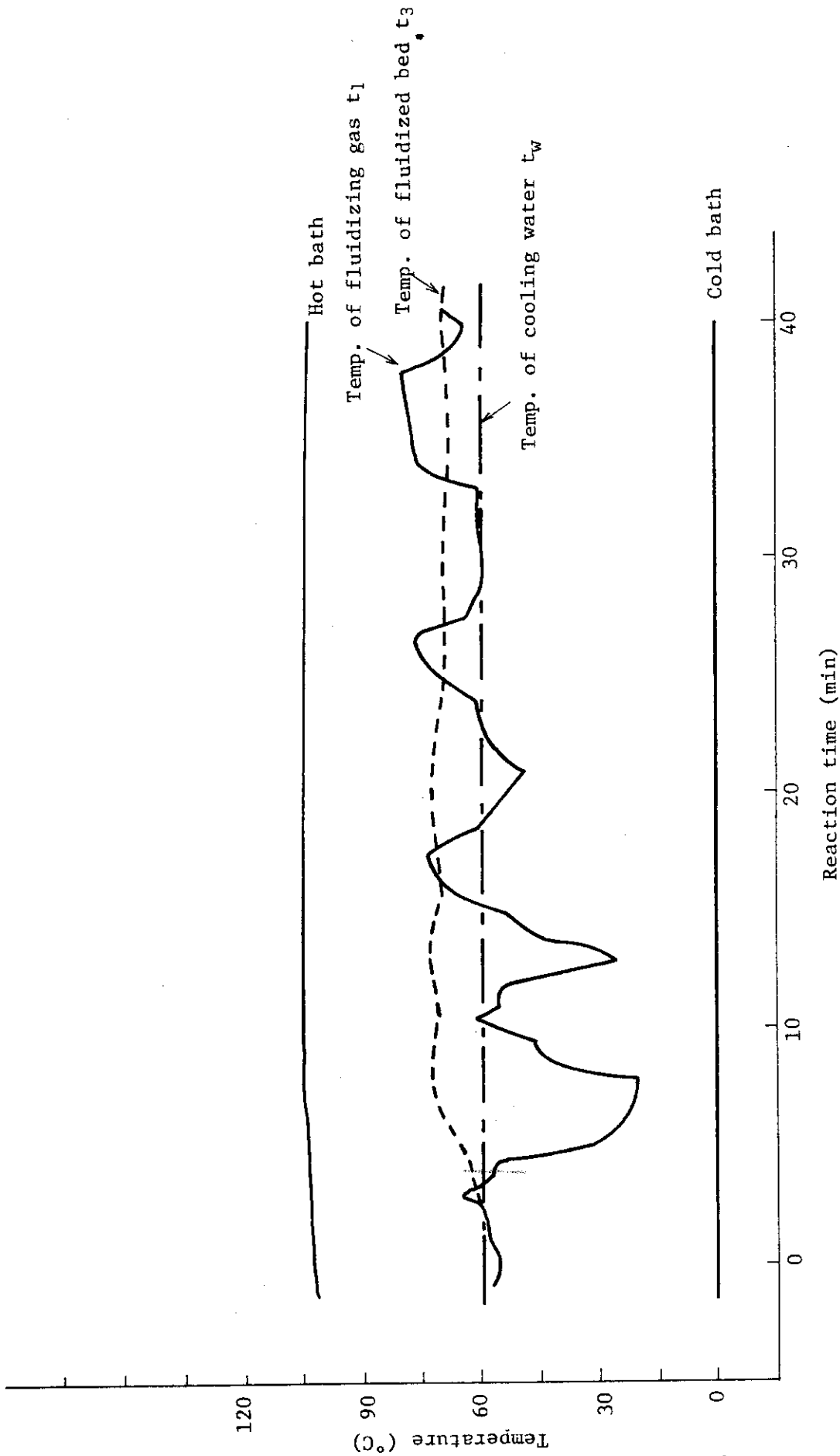


Fig. 25 Temperature changes with manual control

Dose rate : 6×10^5 r/hr
Gas flow rate : 17 l/min
Setting temperature: 70°C

4 結 論

1) 流動層によってPVCに対するBDの放射線グラフト重合を行ったところ、活性化エネルギーは3.0 kcal/molであること、反応速度は線量率の0.6乗に比例し、停止反応がほぼ2分子的であることがわかった。

2) この結果に基づいて反応ガスによって層内温度を自動制御できる流動層反応装置を設計し、装置の大きさ、ガス流量、圧損失、層内温度変化を計算で求めた。

3) この比例温度制御方式によってPVCに対するBDのグラフト反応の発熱を制御したところ、ジャケットによる除熱の寄与が反応ガスによる除熱の寄与と同程度であること、したがって層内温度、ガス温度を均一に保つには、ジャケット温度をなるべく設定温度に近づけた方がよいこと、および比例帯巾を大きくすれば、層内温度およびガス温度の振動現象が抑えられ、一定温度に保つことができること等が明らかになった。また装置が大きくなるほど比例制御が難しく、層内温度が一定になるまでに要する時間の長くなることが明らかになった。

5 (付) 流動層反応装置で得られたグラフト物の物性

小型流動層反応装置を用いて得られたグラフトPVCの物性を調べた。反応温度を60°C、BDの到達グラフト率を10%とし、線量率を変えて反応した。得られたグラフト物をギョオープンに入れ、熱安定性を調べたところ線量率とグラフト物の着色開始時間との間には Fig. 26 に示すような相関関係があった。すなわちグラフトPVCの熱安定性の上からは線量率 1×10^4 r/hr $\sim 1 \times 10^5$ r/hrの範囲内で照射すればよいことがわかった。またこの範囲で得られたグラフト物の熱安定性は原料PVCの熱安定性よりよくなっていた。

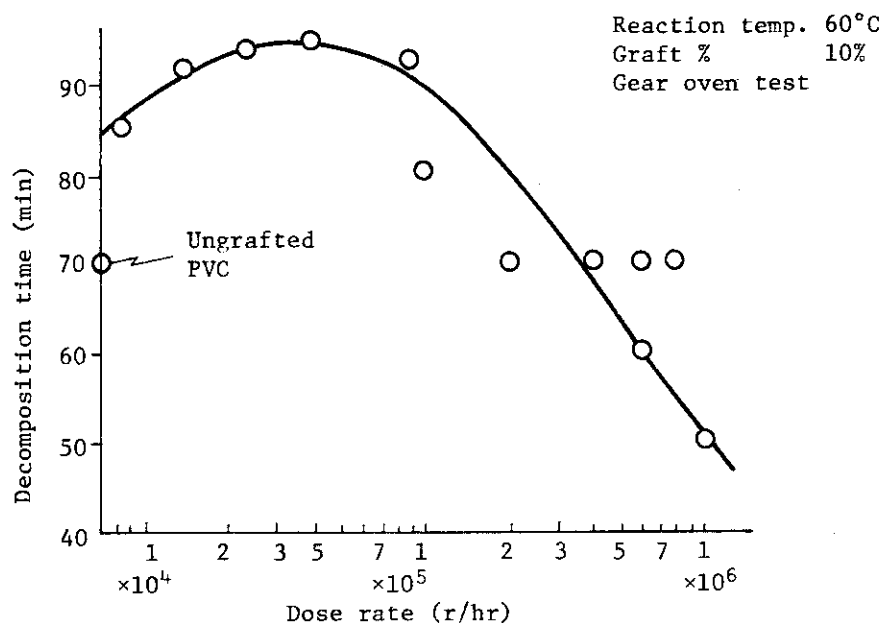


Fig. 26 Thermal stabilities of grafted PVC

4 結 論

1) 流動層によってPVCに対するBDの放射線グラフト重合を行ったところ、活性化エネルギーは3.0 kcal/mol であること、反応速度は線量率の0.6乗に比例し、停止反応がほぼ2分子的であることがわかった。

2) この結果に基づいて反応ガスによって層内温度を自動制御できる流動層反応装置を設計し、装置の大きさ、ガス流量、圧損失、層内温度変化を計算で求めた。

3) この比例温度制御方式によってPVCに対するBDのグラフト反応の発熱を制御したところ、ジャケットによる除熱の寄与が反応ガスによる除熱の寄与と同程度であること、したがって層内温度、ガス温度を均一に保つには、ジャケット温度をなるべく設定温度に近づけた方がよいこと、および比例帯巾を大きくすれば、層内温度およびガス温度の振動現象が抑えられ、一定温度に保つことができること等が明らかになった。また装置が大きくなるほど比例制御が難しく、層内温度が一定になるまでに要する時間の長くなることが明らかになった。

5 (付) 流動層反応装置で得られたグラフト物の物性

小型流動層反応装置を用いて得られたグラフトPVCの物性を調べた。反応温度を60℃、BDの到達グラフト率を10%とし、線量率を変えて反応した。得られたグラフト物をギョオープンに入れ、熱安定性を調べたところ線量率とグラフト物の着色開始時間との間には Fig. 26 に示すような相関関係があった。すなわちグラフトPVCの熱安定性の上からは線量率 1×10^4 r/hr $\sim 1 \times 10^5$ r/hr の範囲内で照射すればよいことがわかった。またこの範囲で得られたグラフト物の熱安定性は原料PVCの熱安定性よりよくなっていた。

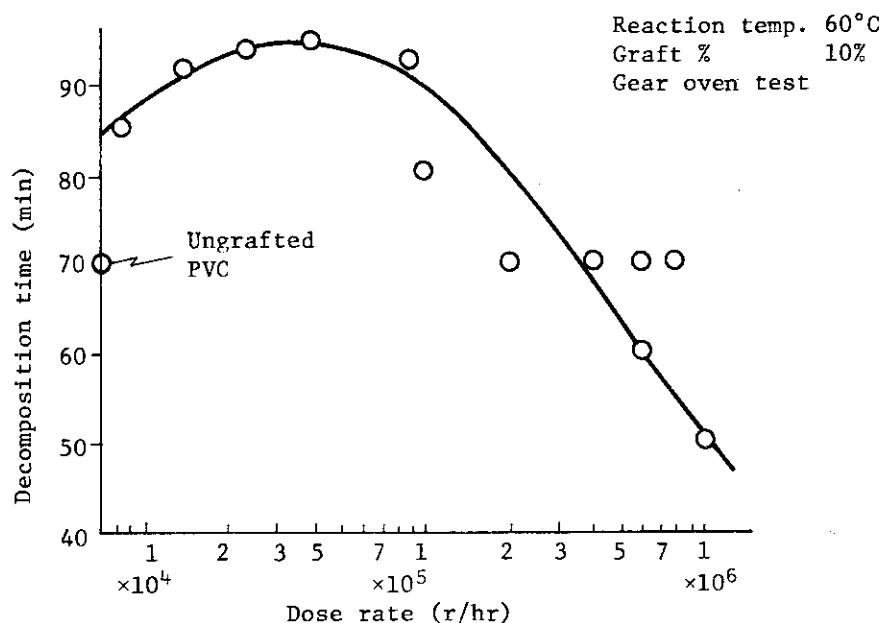


Fig. 26 Thermal stabilities of grafted PVC

6 謝 辞

本研究のうち流動層の設計計算に関しては、財団法人工業開発研究所の御協力を得た。ここに感謝の意を表します。

7 引 用 文 献

- 1) 吉田, 大道, 荒木他, JAERIレポート投稿中
- 2) 吉田, 荒木他, 未発表データ
- 3) J. Brandrup, and E. H. Immergut, "Polyme Handbook", II-481, John Wiley & Sons (1975)
- 4) 白井, "流動層", 化学工学シリーズIV, 化学技術社(1973)
- 5) 化学工学協会, "化学工学便覧"(1968)
- 6) 森芳郎, 吉田文武編, "詳論化学工学, 単位操作I", p697, 朝倉書店(1962)

6 謝 辞

本研究のうち流動層の設計計算に関しては、財団法人工業開発研究所の御協力を得た。ここに感謝の意を表します。

7 引 用 文 献

- 1) 吉田, 大道, 荒木他, JAERIレポート投稿中
- 2) 吉田, 荒木他, 未発表データ
- 3) J. Brandrup, and E. H. Immergut, "Polyme Handbook", II-481, John Wiley & Sons (1975)
- 4) 白井, "流動層", 化学工学シリーズIV, 化学技術社(1973)
- 5) 化学工学協会, "化学工学便覧"(1968)
- 6) 森芳郎, 吉田文武編, "詳論化学工学, 単位操作I", p697, 朝倉書店(1962)

使用記号

A	: 管壁の表面積	m^2
A_p	: 粒子表面積	m^2
c_{mf}	: 最低流動化係数	—
c_{mf}'	: みかけの最低流動化係数	—
$c_{P,PVC}$: PVCの比熱 (0.25)	$kcal/kg \cdot ^\circ C$
$c_{P,BD}$: BDガスの比熱 (0.376)	$kcal/kg \cdot ^\circ C$
d_e	: 相当直径	m
d_0, d_s, d_t, d_c	: 各部の直径 (Fig. 14参照)	m
D	: 反応器直径	m
D_p	: 粒子平均粒径 (7.4×10^{-5})	m
g	: 重力加速度	m/hr^2
$G (=u \cdot \rho_F)$: 質量速度	$kg/m^2 \cdot hr$
h_p	: 粒子 - 流体間の伝熱係数	$kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C$
h_1, h_2	: 各部の境膜伝熱係数 (Fig. 14参照)	$kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C$
ΔH_R	: 1.3 - ブタジエンの重合熱 (18.7)	$kcal/mol$
k_{BD}, k_G	: BD (50°Cで 1.3×10^{-2}), ガラス (32.5°Cで0.95) の熱伝導度	$kcal/m \cdot hr \cdot ^\circ C$
L	: 管長	m
Δp	: 圧力損失	kg/m^2
$P_r (=c_p \cdot \mu_F / k_F)$: プラントル数	—
r	: グラフト反応速度 (0.3)	$kg/kg_{PVC} \cdot h$
$Re (=d \cdot u \cdot \rho_F / \mu_F)$: レイノルズ数	—
$Re_p (=D_p \cdot u \cdot \rho_F / \mu_F)$: 粒子基準レイノルズ数	—
S	: 流動層の断面積	m^2
t_w	: ジャケット水温	$^\circ C$
t_1, t_2, t_3	: 各部の温度 (Fig. 15参照)	$^\circ C$
u	: 平均流速 (空塔基準) (1.27×10^2)	m/hr
u_{mf}	: 最低流動化空塔速度	m/hr
u_t	: 粒子の自由落下終端速度	m/hr
u_G	: 最適流動化速度	m/hr
U	: 総括伝熱係数	$kcal/m^2 \cdot h \cdot ^\circ C$
u_w	: 水の線速	m/h
w	: 水の流量	kg/h
W_{BD}	: BDの流量	kg/h
W_{PVC}	: PVCの重量	kg

ϵ	: 空隙率 (0.4)	-
ϵ_F	: 流動时空隙率 (静止時の1.5倍)	-
θ	: 反応時間	h
μ	: 粘度	kg/m·h
μ_{BD}	: BDの粘度 (50℃で 3.1×10^{-2})	kg/m·h
μ_F	: 流体の粘度	kg/m·h
ρ_s	: PVCの密度 (1.35×10^3)	kg/m ³
ρ_a	: PVCのかさ密度 (5×10^2)	kg/m ³
ρ_{BD}	: BDの密度 (0℃で2.41)	kg/m ³