

ラマン分光法による セミバッチ重合の監視と制御

利点

- 高感度のセミバッチ反応の最適化
- 信頼性の高いプロセス制御の最小限に抑制

概要

セミバッチ反応には、従来のバッチ反応に比べて、生成物の選択性が高い、反応物を徐々に添加することでプロセス制御がしやすい、生成物を生成する際に分離できる、といったメリットがあります。重合の多くはセミバッチモードで行われますが、それは、微調整されたカスタム特性を有する高性能材料を作るために、生成物の組成を慎重に制御できるためです。

しかし、セミバッチ反応には1つ大きな課題があり、それは反応物の濃度が相対的にも絶対的にも常に変化することです。制御されていない場合、この反応物濃度の変動は、生成物に望ましくない特性を容易にもたらしめます。そのため、セミバッチ反応モードでは、反応物の濃度をリアルタイムで継続的に監視する必要があります。正しい比率で反応物を添加するだけでは不十分です。

さらに、細かく調整された特性を持つ高性能材料には、バッチ間の一貫性が不可欠です。また、多くの製造プラントでは、同じプロセス機器で多種多様な高性能材料を製造する必要があるため、正確かつ柔軟性のあるプロセス制御方法が求められます。

ラマン分光法は、いくつかのメリットをセミバッチ重合のリアルタイムプロセス監視にもたらしめます。たとえば、重合モノマーによく見られるビニル基やアルキル基など、特定の官能基に特異的なバンドを識別することができ、また、容易なサンプルインタフェースとベースユニットへのプローブの光ファイバー接続の両方が提供されるため、プロセスラインに対してベースユニットを柔軟に配置することが可能です。

実験

この実験では、モノマーA、B、Cと名付けた3種類の独自のモノマーを使用してセミバッチ重合反応が行われました。図1にシステムの概略図が示されています。

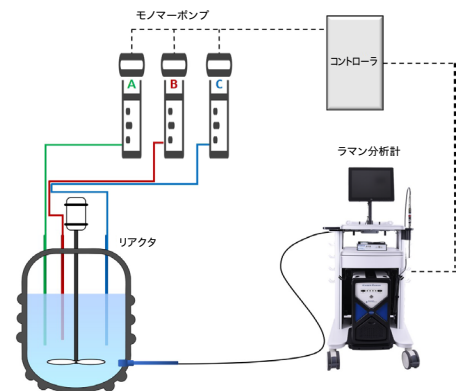


図1: セミバッチ重合用のプロセス制御システムの概略図

ラマン分光計を使用して、785 nmの近赤外レーザー光により測定を行いました。リアクタの壁面に設置された圧力および温度定格のサファイア製のぞき窓を通して分析を行うために、非接触式オプティックが使用されました。各サンプルの収集は、125 mWのレーザー放射によるリアクタ内容物の60秒間の照射と、その後の20秒間の休止というサイクルで構成されました。各モノマーの5〜7点のデータポイントを用いて、リアルタイムのプロセス制御のための定量的なラマンデータを生成しました。

① このアプリケーションノートに記載されているラマン分光計とプローブはすべて、Kaiserラマンテクノロジーを搭載したEndress+Hauser製品です。

この反応では、3つのモノマーのそれぞれのビニル官能基が重合中にアルキル基に変化します。ラマンはこれに対する感応性がありますが、従来の赤外分光法はそうではありません。この場合のケモメトリクスモデル化は、すべてのモノマーのビニル領域、モノマーAとBのC-H縦ゆれ振動、モノマーCのラクトン領域のラマン信号に基づいています。

結果および考察

重合反応は、開ループ（分光法はプロセスの監視にのみ使用され、フィードバック制御には使用されない）と閉ループ（分光法はプロセスの監視とリアルタイムのフィードバック制御に使用される）の両方の条件下で行われました。図2は、開ループ実験における3つのモノマーの濃度の経時変化を示しています。予想通り、モノマーの濃度は反応の過程で大きく変化しました。

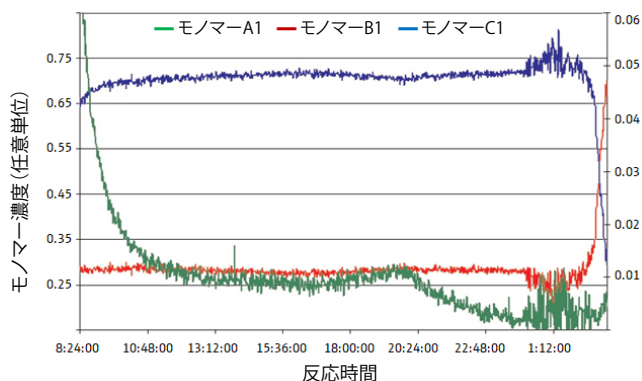


図2：開ループ（プロセスの監視のみ）セミバッチ重合反応におけるモノマー濃度。モノマー（特に、モノマーA）の濃度は反応の過程で大きく変化します。（許可を得て参考資料1を転載 © 2006 Compare Networks Inc.）

図3は、閉ループ実験における3つのモノマーの濃度を示しています。この実験では、ラマンスペクトルデータがプロセスのリアルタイムフィードバック制御に用いられました。この場合、プロセス制御システムにより、必要なときにだけ各モノマーがシステムに添加されるため、モノマーの濃度ははるかに一定になります。図中央の黒と灰色のプロットライ

ンは、ラマンスペクトルデータを用いてプロセス制御システムによって決定された供給流量を示しています。

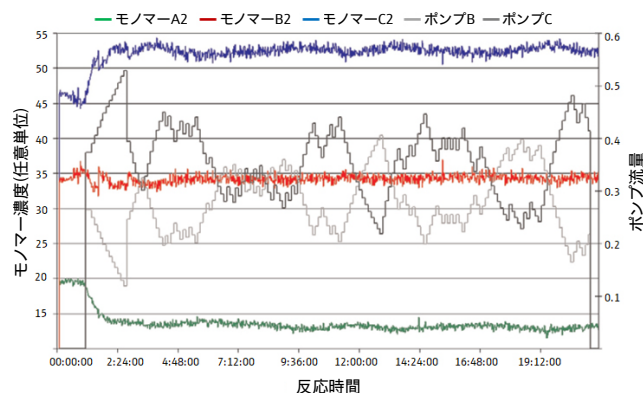


図3：閉ループ（プロセスの監視と制御）セミバッチ重合反応におけるモノマー濃度。モノマーの濃度は反応中も一定に保たれます。グラフ中央の黒と灰色のプロットラインは、ラマンデータを用いて動的に決定された供給流量を表します。（許可を得て参考資料1を転載 © 2006 Compare Networks Inc.）

さらに、バッチ間の一貫性は高く、生成物の平均分子量は28700～30200ダルトン、多分散性は1.79～1.84の間での変動でした。

結論

ラマン分光法は、セミバッチ重合のリアルタイムの監視と制御を目的とした、シンプルで正確かつ効果的なプロセス分析法であることが実証されました。閉ループ反応系における最適なプロセス条件を維持するため、バッチ間で一貫性の高い生成物を製造するため、感度の高い高性能材料の安定した品質を確保するために、ラマンデータをプロセスのリアルタイムフィードバック制御に使用することができました。

参考資料

1. Müller, J. et al. "Semi-Batch Polymerization Analysis by Multi-Point Raman Spectroscopy." *Process Analytical Technology*, September/October 2006, 1-6.