Establishment of a Simple Separation Process for Highly Pure β -Carotene from Cultured Carrot Cells

Katsuya Ogawa*, Taku Matsushita
and Kazumori Funatsu

Dept. of Chem. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka 812

Key Words : Biochemical Engineering, β -Carotene, Plant Cell Culture, Carrot Cell, High Separation Process, Liquid Chromatography

β -Carotene sample prepared by the previously reported separation process from cultured carrot cells was found to be pure as a carotenoid pigment but to contain some other lipids. We then improved the separation process by omitting the saponification process and improving the adsorption chromatography and liquid-liquid extraction. This new process markedly reduced the operation time, and highly pure β -carotene sample which contained no other lipid was obtained while maintaining the previous β -carotene yield (5.14 $\mu\text{g/g}$ -dry cells)

* Tokuyama Soda Co., Ltd.

SO₂/SO₃ 可逆熱化学反応を用いる密閉系高温 ケミカルヒートパイプの熱輸送特性[†]

曾 維平・松田仁樹・架谷昌信

名古屋大学工学部 化学工学科^{††}

緒 言

筆者らは SO₂/SO 系可逆反応を熱輸送媒体とするケミカルヒートパイプの研究の第一段として、前報¹⁾において、発熱部および吸熱部の反応特性を個別に検討し、その結果に基づいて、密閉系気体循環反応装置を試作し、熱輸送実験を行った。その結果、本装置内で実際に連続的に熱輸送が行えることの可能性を確認した。本報では、前報で得られた実験結果を踏まえて実験条件を拡張し、特に密閉系装置での熱輸送限界をさらに詳細に検討するために、おもに、初期設定温度ならびに循環反応気体流量などの本熱輸送結果に及ぼす影響について実験データを補足し、併せて考察を加えた。

1. 実験

1.1 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置ならびに使用した触媒は前報のものと同じである。実験は、所定の設定温度に保たれた発熱部、吸熱部反応管へ SO₂/O₂/SO₃ 混合ガスを循環ポンプを用いて連続的に循環し、反応に伴うおのおのの反応管内部触媒充填層の温度分布ならびに反応器入口、出口部での反応気体の濃度を測定した。

1.2 実験条件

前報では、おもに熱輸送系内反応器の吸、発熱反応特性を調べることに主眼がおかれており、密閉系実験については操作条件が比較的狭い範囲に限られていた。本研究では、下記に示すように、前報のときの実験条件を拡張した密閉系実験を行い、前報で得られた結果を補足するとともに、本熱輸送特性に及ぼす影響を調べた。実験条件としては、i) 反応気体循環量、 $G[\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$; 0.21

[†] 1990年9月5日受理; 化学工学会第22回秋季大会(東京, 1989年10月)および第26回日本伝熱シンポジウム(仙台, 1989年6月)にて一部発表

^{††} 〒464-01 名古屋市中千種区不老町

Fig. 1 Temperature and conversion distribution in the axial direction of the bed (reactor I)

~1.27 (0.16~0.39)*, ii) 反応気体組成, α ($=[\text{SO}_2]/[\text{O}_2]$) [-]; 0.08~0.25 (0.14~0.25)*, iii) 発熱側反応管初期設定温度, T_{w1} [K]; 660~780 (710~750)*, iv) 吸熱側反応管初期設定温度, T_{w2} [K]; 1120~1173 (1173)*.

2. 実験結果および考察

2.1 発熱側反応器

Figs. 1 および 2 に種々の条件下における発熱側反応器内の触媒充填層の定常温度分布と反応器入口、出口における SO_2 の反応率の結果の一例を示す。触媒は図中、横軸の無次元距離 0.0 から 1.0 の間に均一に充填されており、触媒充填層長は 150 mm、触媒層入口まではアルミナ予熱層 (層長 150 mm) が設けられている。なお、図中の実線はいずれも前報で示したと同様の計算方法を用いて計算した結果である。

2.1.1 反応気体循環流量の影響

Figs. 1, 2 の両図において, Runs 1, 2 ($T_{w1} \approx 760$ K, $T_{w2} = 1170$ K) および Runs 3, 6 ($T_{w1} = 780$ K, $T_{w2} = 1170$ K) の結果より, 反応気体組成比および反応管初期設定温度をほぼ同一に保ってガス循環量を増加していくと, 触媒層におけるピーク温度位置は相対的に層下部へ移動するとともに, 層の平均温度は増加している様子が認められる。これはこの程度の循環流量に対して, 本実験条件下では触媒層が十分な SO_2 の酸化能力を有しており, 反応量の増大とともに層の発熱量が増加していることを表している。しかし, Fig. 2 の Run 8 の結果からも明らかに, 循環流量をあまり大きくするとガスの予熱

Fig. 2 Temperature and conversion distribution in the axial direction of the bed (reactor I)

が不十分になるとともに滞留時間が短くなるため相対的に反応が進まず, 反応率の低下を招き, 十分に熱を取り出せなくなる。

2.1.2 SO_2 組成比の影響

Fig. 1 の Runs 3, 4 ($G_M \approx 0.52$ kg·m⁻²·s⁻¹, $T_{w1} = 780$ K, $T_{w2} = 1170$ K) の結果より, SO_2 濃度の増加とともに触媒層温度は増加している, この場合層温度の立ち上がり様子および層温度のピーク位置に関して両者は循環流量がほぼ同一なため, ほぼ一致している様子が認められる。なお, 2.1.1 の場合ならびにこの場合ともに層出口 SO_2 濃度は出口温度を基準として平衡計算から求めた平衡濃度に比較的良好一致することを認めた。

2.1.3 初期設定温度の影響

Fig. 2 の Runs 5, 7, 9 に初期層設定温度に対して発熱反応がどの程度継続しうかを調べた結果の一例を示す。Run 5 の状態から層初期温度, 循環流量, SO_2 組成をそれぞれ下げて Run 9 の状態に保っても一応, 反応は行われ, 触媒層の SO_2 酸化能力は認められる。しかし, Run 9 の場合に比べて初期設定温度を下げ, Run 7 とすると反応はもはや行われなくなる。Run 7 の設定条件は循環流量, SO_2 組成比が Run 9 の場合よりも大きくなっているため, これらの比較は直接, 初期設定温度だけの違いを表しているとは言えない。しかし, 前述したように, 循環流量ならびに SO_2 組成比がこの程度の範囲で大きくなっても触媒層の SO_2 酸化能力はあまり変わらないと考えられることから, Run 7 で示される結果は初期設定温

* () 内は前報のときの操作条件

Fig. 3 Temperature and conversion distribution in the axial direction of the bed (reactor II)

度が低すぎるため、触媒の反応活性が上がらないことを示していると考えられる。これらの結果は本実験の場合、予熱層の予熱能力とも関係し、本熱輸送を考える場合の検討課題となる。

2.2 吸熱側反応器

Fig. 3 に種々の実験条件に対して得られた吸熱反応器内の触媒層の定常温度分布と反応器出口 SO_2 反応率の結果の一例を示す。なお、吸熱側では、触媒層長は 150 mm、予熱層は 100 mm となっている。Run 1 と Run 2 の結果より、一定の組成比、初期設定温度のもとで循環流量を増加すると吸熱反応量の相違によって発熱反応器内の温度挙動とちょうど対称形に、層極小温度は低くなっている。また、Run 1 ではほぼ入口より 0.4 の位置までで反応が完結しているが、Run 2 では触媒層全域で反応が行われている様子が認められる。

循環流量をほぼ一定とし、初期設定温度を $T_{w2} = 1173$ K から $T_{w2} = 1120$ K に下げて、 SO_2 組成比を 0.14 から 0.20 に増加させると、反応温度は、大略、層全体にわたってほぼ初期設定温度の相違分だけ Runs 1, 2 の場合よりも低下している。しかし、これらの条件に対しても触媒層は十分な SO_2 再生能力を有していることがわかる。

3. 熱輸送特性

Figs. 4 および 5 にそれぞれ本実験により求められた単位断面積当たりの反応熱量 $Q_t (= G_M \cdot \Delta H \cdot \Delta X)$ と SO_2 循環モル流量の関係および反応管 I の触媒層平均温度上昇度と SO_2 循環モル流量との関係を示す。図中、実線は ($T_{w1} = 723$ K, $T_{w2} = 1173$ K) 計算より求めた値である。

Fig. 4 Relationship between the heat flux released in the bed and the molal velocity of SO_2

Fig. 5 Relationship between the mean temperature of the catalytic packed bed and the molar velocity of SO_2

これら両図より、本実験で行ったある操作範囲内においては反応熱量は SO_2 のモル流量にほぼ直線的に比例し、触媒層温度も SO_2 のモル流量とともに増加している様子が認められる。ただし、層温度上昇の伸びは SO_2 のモル流量に対して鈍くなる。ところで、2.2 でも述べたように、循環ガスが大きすぎたり、初期触媒層温度が低すぎる場合には熱輸送は事実上行われなくなる。すなわち、初期触媒層温度が低すぎる場合は触媒は反応活性点に至らず、反応は起こらない。また、層温度が反応活性点以上であっても、循環流量が大きすぎると反応率の低下と同時に反応生成熱量に比べて流体顕熱量の方が大きくな

り、熱輸送は不可能となる。

以上のことから、本熱輸送法を可能とするためにはできるだけ低温度域において反応活性を有する高性能触媒の選択あるいは開発、触媒層の伝熱促進、熱交換技術、さらには触媒層出口ガス顕熱の回収（たとえば反応管入口ガスと出口ガスの熱交換）などが今後の研究課題になると考えられる。

結 言

SO₂/SO₃ 系可逆反応を熱変換、熱輸送媒体とする化学熱輸送法に対して、熱需要部、熱供給部における触媒充填層の反応、伝熱挙動を調べた。その結果、本実験範囲内では、循環気体流量および触媒層温度を適当に選べば、両反応管においてSO₂の酸化あるいはSO₃の分解反応を安定して継続的に進めることが認められた。さらに、反応熱量および触媒層温度上昇と気体循環流量との関係より、本反応系の熱輸送特性を検討し、今後の開発目標を明らかにした。

Nomenclature

G = mass velocity of fluid [kg·m⁻²·s⁻¹]
 G_M = molal velocity of SO₂ [mol·m⁻²·s⁻¹]
 Q_r = quantity of reaction heat [W·m⁻²]
 T = central temperature of the catalytic

packed bed [k]
 T_{w1} = temperature of outer tube at the wall in SO₂-oxidation reactor [k]
 T_{w2} = temperature of outer tube at the wall in SO₃-oxidation reactor [k]
 X = conversion of SO₂ or SO₃ [-]
 Y_{A0} = molal fraction of SO₂ [-]
 Z = axial distance in the catalytic packed bed [m]
 Z_L = length of the catalytic packed bed [m]
 α = ratio between molal fraction of SO₂ and O₂ [-]
 ΔH = heat of reaction [J·mol⁻¹]
 ΔT = mean temperature difference of the catalytic packed bed between the initial temperature [K]
 ΔX = conversion difference of SO₂ between the inlet and outlet of SO₂-oxidation reactor [-]

Literature cited

- 1) Zeng, W.P., H. Matsuda and M. Hasatani: *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 8, 1267 (1988)

Heat Transportation Characteristics of High-Temperature and Closed-System Chemical Heat Pipe Which Uses SO₂/SO₃ Reversible Thermochemical Reaction

Zeng Wei-Ping, Hitoki Matsuda and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Words : Reversible Thermochemical Reaction, High-Temperature Heat Transportation, Chemical Heat Pipe, Catalytic Reaction, Catalyst Fixed Bed

From the viewpoint of high-temperature energy transportation, a fundamental study of a chemical heat pipe which uses the SO₂/SO₃ reversible thermochemical reaction is carried out in a closed system consisting of exothermic and endothermic reactors.

For a relatively wide range of circulating gas flow rate, the gas composition, and initial temperature of the catalyst fixed bed, it is found that SO₂ and SO₃ of nearly equilibrium concentration could be circulated between the SO₂-oxidation and the SO₃-deoxidization reactors. Further, the possibility of continuous thermal energy transportation by use of this system was determined. The heat transportation characteristics of the system is made clear by the relationship between the heat flux released from the catalyst fixed bed and the molal velocity of SO₂.