

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第51号

平成3年3月

目次

三相流動層の流動状態と層内輸送現象.....(1)	
北野 邦尋, 池田 光二	
0.1ton/dayペンチスケール規模石炭液化反応器のガスホールドアップ.....(15)	
井戸川 清, 成田 英夫, 永石 博志, 小谷川 毅 吉田 諒一, 福田 隆至, 吉田 忠, 横山 慎一 山本 光義, 佐々木 皇美, 平間 利昌, 上田 成 前河 涌典	
熱油処理による泥炭の脱水とカロリーアップ方法.....(23)	
田崎米四郎, 細田 英雄, 弓山 翠, 本間 専治 北野 邦尋, 千葉 繁生, 武田 詔平, 富田 稔 河端 淳一, 鈴木 智	
2段接触分解によるポリエチレン廃棄物の油化.....(29)	
斎藤喜代志	
IMPROVEMENT OF THE SEASONAL PERFORMANCE FACTOR OF VARIABLE COMPRESSION HEAT PUMP SYSTEM FOR COLD REGIONS.....(47)	
Isamu Tamura, Hiroshi Taniguchi, Kazuhiko Kudo and Sogo Sayama	
Formation of Ti-Ni Intermetallic Compound by Exothermic Fusion Reaction.....(55)	
Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa, Hidero Unuma and Yoshinobu Ueda	
ナフイオン膜への紫外線照射による起電力の発生.....(65)	
高橋 富樹, 森田 幹雄, 日野 雅夫	
多環芳香族化合物の水酸化反応を行うddY系マウスシトクロムP450の cDNAクローニング.....(71)	
扇谷 悟, 浜淵 謙, 石崎 紘三, 神力 就子	

工業技術院

北海道工業開発試験所

三相流動層の流動状態と層内輸送現象

北野 邦尋, 池田 光二

1. はじめに

流動層技術の歴史は長く、当所においてもこれまでに基礎的なものから応用まで、多様な研究がなされてきた。当初“流動層”とは、主として固体粒子を気体によって“流動化”する装置に対して用いられ、その中でも特に、粒子のいわゆる“濃厚”な層が存在する系に対する呼称として用いられてきた。しかし、研究の進展に伴って、その定義する範囲は次第に拡大し、高速流動層や振動流動層等も流動層技術の範疇に加えられるようになってきている。この中であって近年、“三相流動層”が流動層技術の新しい展開として、注目されるようになってきた。

ここで“三相”とは気体、液体、固体のことで、これら各相間での接触、反応あるいは各相間での

物質移動を伴う反応器が、三相反応器と呼ばれている。その工業的応用例には、石炭の液化、重質油の改質、発酵操作、廃水処理等があり、今後も更に広範な分野での応用が期待されている。三相反応器の形式は各々の相の接触状態や流動状態の組合せで色々な形態が考えられ、その分類法や呼称も必ずしも統一されているとは言えない。本総説では三相反応器の中から主として三相流動層(気液固流動層と呼ばれることもある)を取上げその流動状態、層内輸送現象、混合について著者らの研究結果をも含めて概観する。

2. 三相反応器の分類

三相反応器を広い意味での三相流動層と呼ぶこともあり、Epstein¹⁾, 室山²⁾らの分類によると三相

Mode	I-a	I-b	II-a	II-b
Schematic Diagram of Gas-Liquid-Solid Fluidization				
Continuous Phase	Liquid	Gas	Liquid	Gas
Flow Direction	Cocurrent Up-flow		Countercurrent flow	

図1 三相流動層の操作様式

型廃水処理操作等に応用されている。

様式 I - b は気体と液体の流量比を大きく取った時に出現する流動状態で、I - a と同様に気液並流ではあるが、気相が連続相となり液体は液滴あるいは膜状に固体粒子と接触する (Trickle Flow)。この接触形式においては、終末速度の小さい粒子を用いた場合、粒子同士が液体の毛管力によって凝集体となる例が多いが、大きな終末速度を持つ粒子を用いれば均一な流動状態が得られる。この様式の反応器は硫酸水素塩の生産や SO₂ の吸収等への応用が試みられた。

様式 II - a は液体より小さい密度の粒子を用いる場合に見られる流動状態で、粒子は液体の下向き流れによって流動化され、気相は気泡として層内を上昇する (ガスと液は向流)。この形式の三相流動層は Inverse Three-Phase Fluidization と呼

ばれ水処理操作等に応用が考えられた。

気体と液体の流れが向流でその流量比が大きい場合には様式 II - b の様に気相が連続相をなす流動状態になり、液体は液滴あるいは膜状に固体粒子と接触する。この形式は Turbulent Bed Contactor と呼ばれ、廃ガス洗浄装置、湿式脱硫、洗浄集塵、脱臭、冷水塔等に応用されている。またこの形式の装置は吸収操作に用いられることが多いため、Turbulent Contact Absorber (TCA) と呼ばれることもある。

Darton³⁾ はこれとは別に三相反応器を、懸濁気泡塔 (Three Phase Slurry Reactor)、狭義の三相流動層 (Three-Phase Fluidized Bed)、Turbulent Bed Contactor (または、Mobile Bed Contactor) 等に分類している。表 1 にこれら三相反応器の特徴をまとめて示した。

表 1 Darton による三相反応器の分類

	Three-phase fluidized bed	Slurry reactor	Turbulent bed contactor
Continuous phase	Liquid	Liquid	Gas
Solids suspended by flow of	Liquid	Gas	Gas
Solids concentration gradient	No	Yes	No
Typical solids hold-up	10-15% vol	<10% vol	40-50% vol
Typical particle diameter	0.1-5mm	<0.5mm	~10mm
Applications	Heterogeneous reactions, particularly hydrogenation of coal Catalytic reactions such as oil hydro-processing Fischer-Tropsch Biological processes such as fermentation and hydrogenation of fats		Sour gas scrubbing

3. 最小流動化速度と終末速度

気固あるいは液固の二相系の最小流動化速度 U_{mf} は、充填層の圧力損失を表わす Ergun の式⁴⁾ を以下の様に最小流動化速度まで拡張して求める

$$(1.75 / \phi_s \epsilon_{mf}^3) Re_{mf}^2 + \{150(1 - \epsilon_{mf}) / \phi_s^2 \epsilon_{mf}^3\} Re_{mf} = Ar \quad (1)$$

ここで

$$Re_{mf} = d_p \rho_L U_{mf} / \mu_L$$

$$Ar = d_p^3 \rho_L (\rho_s - \rho_L) g / \mu_L^2$$

より簡便には、実験的に (1) 式の各係数を求めた Wen と Yu の式⁵⁾ で推算することができる

$$Re_{mf} = \{(33.7)^2 + 0.0408 Ar\}^{1/2} - 33.7 \quad (2)$$

しかし三相流動層では層内に吹き込まれるガスの影響があり、これらの式をそのまま使うことができない。Begovich ら¹⁴⁾ は三相流動層における流動化開始速度 U_{Lmf} を実験的に求め以下のような式を提出している。

$$U_{Lmf} / U_{mf} = 1 - 1.6 \times 10^3 U_G^a \mu_L^b d_p^c (\rho_s - \rho_L)^d \quad (3)$$

各々の係数は

$$a=0.436 \pm 0.088 \quad b=0.227 \pm 0.058$$

$$c=0.598 \pm 0.289 \quad d=-0.305 \pm 0.146$$

ここで U_{mf} は二相系の最小流動化速度で、Begovich らはこの推算に(2)式を用いている。式からもわかるように三相流動層の流動化開始速度はガス流速の増加と共に減少する。

三相流動層において粒子の層内ホールドアップが 0 になる見かけの終末速度 U_{Lt} は以下に示す単一球形粒子の終末速度の $U_t^{(0)}$ あるいは $U_t - U_G$ とすることもある。

$$Re < 0.4$$

$$U_t = g(\rho_s - \rho_L) d_p^2 / 18\mu \quad (4)$$

$$0.4 < Re < 500$$

$$U_t = \{ (4/225) (\rho_s - \rho_L)^2 g^2 / \rho_L \mu \}^{1/3} d_p \quad (5)$$

$$500 < Re < 200,000$$

$$U_t = \{ 3.1g(\rho_s - \rho_L) d_p / \rho_L \}^{1/2} \quad (6)$$

図 2 に見かけ終末速度 (U_t') に関する著者ら⁷⁾ の実測例を示す。図の横軸は上記式による計算値 (U_t) を示しており、三相系の測定値は U_t , $U_t - U_G$ のどちらの値よりも低い値が得られている。

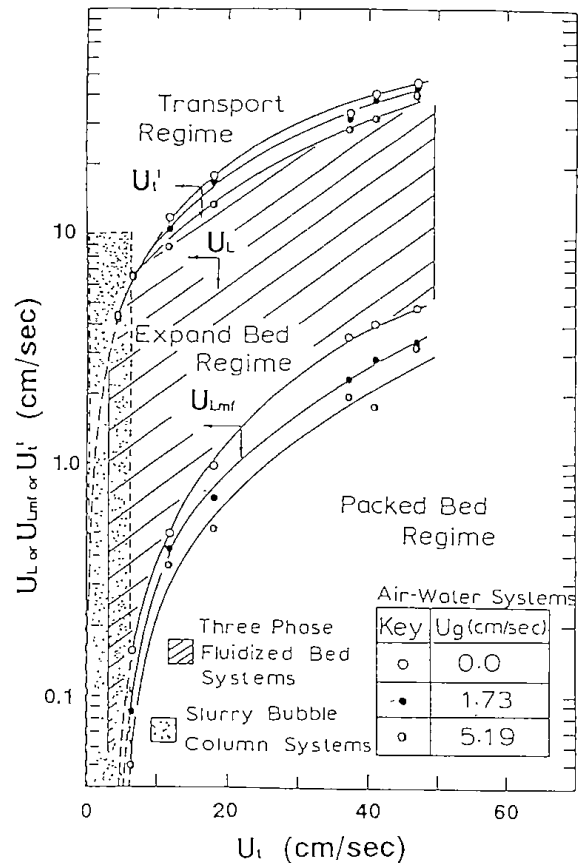
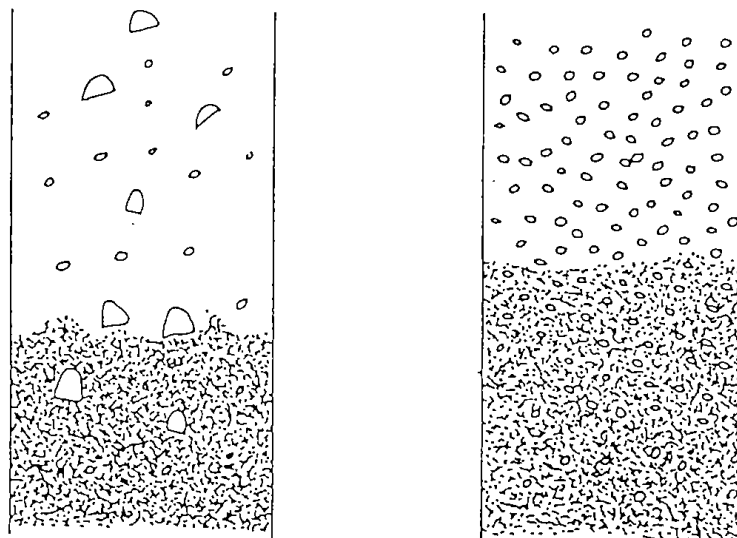


図 2 見かけの終末速度の測定値 U_t'



Coalesced Bubble Regime

Dispersed Bubble Regime

図 3 代表的流動状態

4. 流動状態

三相流動層では、図3に示すように気泡径分布に関連して二つの基本的な流動状態がある。それらは合一気泡流れ (Coalesced bubble regime), 分散気泡流れ (Dispersed bubble regime) である。合一気泡流れの状態は、比較的低い液流速で高いガス流速の時に観察される。この流動状態では広い気泡径分布を持った大小の気泡が形成され、大きい気泡が層内を急速に上昇する。合一気泡流れ

の状態から液流速を増加させて行くと大きな気泡がなくなり、ほぼ均一な大きさの気泡が見られる流動状態に移行する。これが分散気泡流れの状態である。図4に流動状態の変化と操作因子の関係の実測例を示した²⁾。図示のように合一気泡流れから分散気泡流れへの遷移は、固体粒子径等によって異なるが、ガス流速の影響はあまり受けていない。

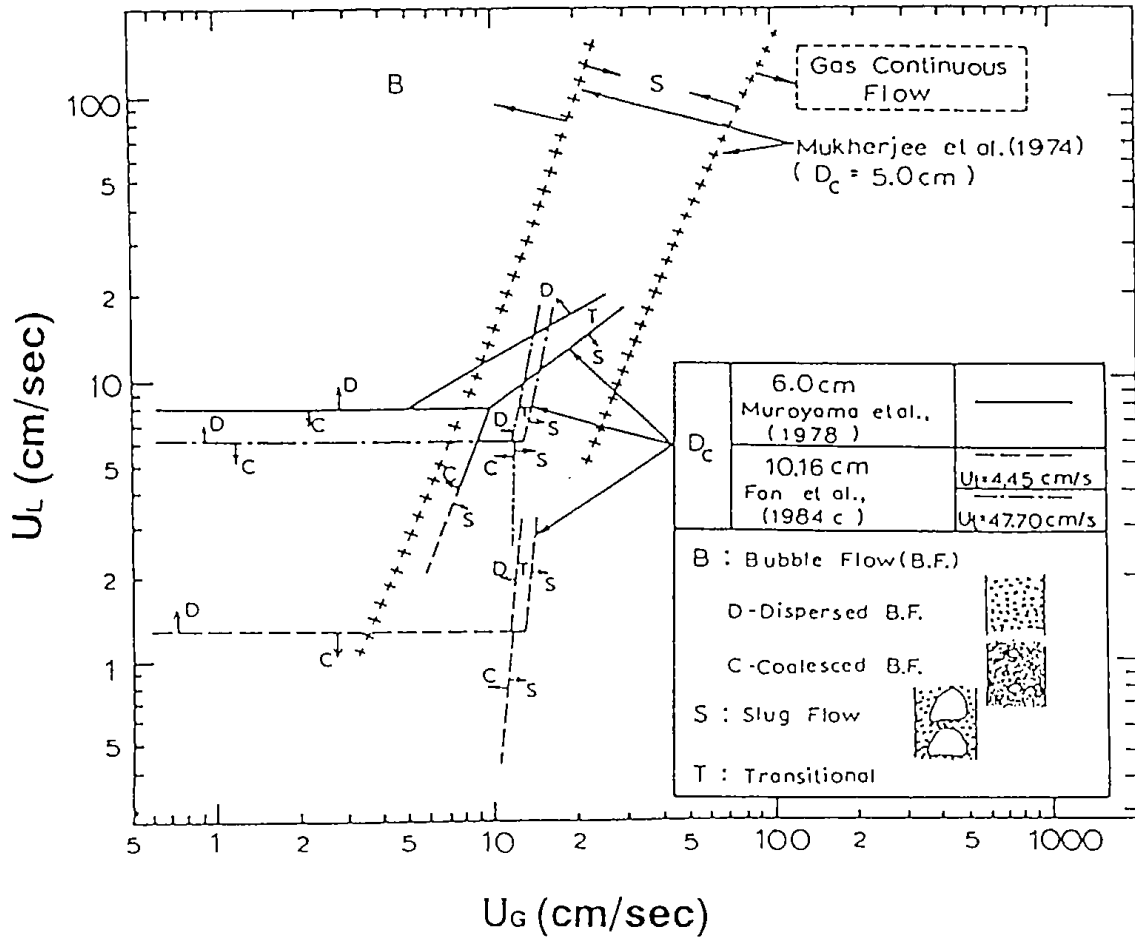


図4 流動条件と流動状態の遷移

これらの流動状態は、ガスホールドアップおよび滞留時間、液の混合等に強く影響するものと考えられ、三相流動層型の反応器を運転する上で、流れの遷移を知ることは重要である。しかし現状では、この流れの状態を予測する有効な方法はなく、主として目視によって流動状態の遷移を判定するのが通常である。著者ら⁸⁾はこの流動状態の判定に層の圧力変動を用いることを検討し、図5に示すように圧力変動の振動成分のうち10Hz以下の比較的低周波の振動強度 P_{10} が流れの遷移と相関があることを見いだした。

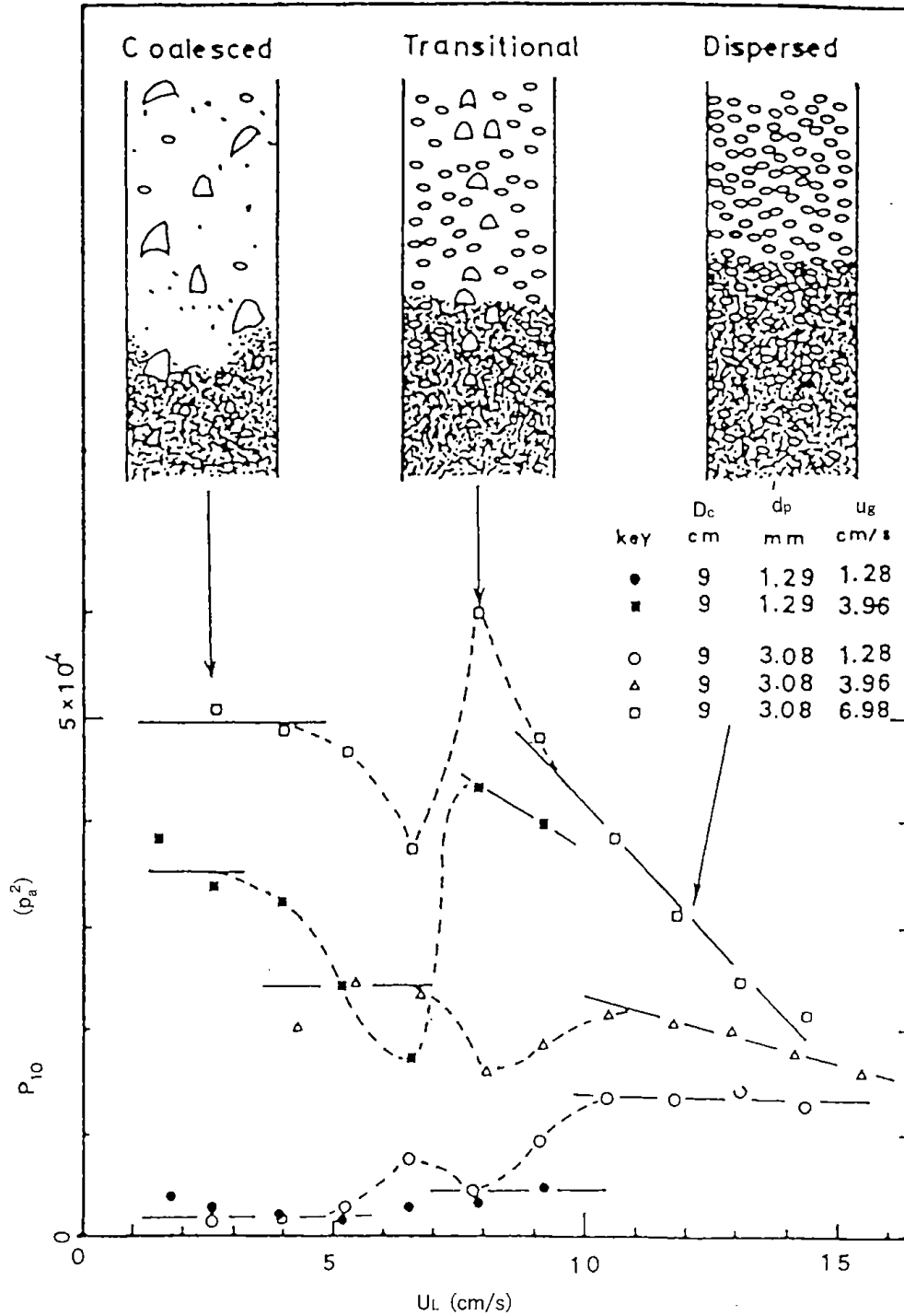


図5 圧力変動による流動状態遷移の判定

5. 各相のホールドアップ

5.1 ホールドアップの測定法

各相のホールドアップの測定は、プローブ法、シャッター法、クイックバルブ法等による方法もあるが、以下に述べる層軸方向の静圧分布を求める方法が最も一般的である。

図6に模式的に示した様に三相流動層は、分散板部、流動層部(粒子濃厚域)、遷移部(粒子希薄

域)、気液分離部から成っている²⁾。粒子希薄域は特に微粒子を用いた流動層で顕著に観察され、気泡による流動層部からの粒子の同伴現象に起因している。ここで気体、液体、固体(粒子)の各相の流動層部でのホールドアップを各々 ϵ_G , ϵ_L , ϵ_S とすると

$$\epsilon_S = W / (\rho_S S H) \quad (7)$$

$$\epsilon_G + \epsilon_L + \epsilon_S = 1 \quad (8)$$

$$-(dP/dZ) = (\epsilon_G \rho_G + \epsilon_L \rho_L + \epsilon_S \rho_S)g \quad (9)$$

が成り立つ。(ここでWは層内粒子重量, Sは層断面積, Hは流動層高である。)従って流動層高H及び層軸方向静圧勾配を求めれば,各相のホールドアップを求めることができる。

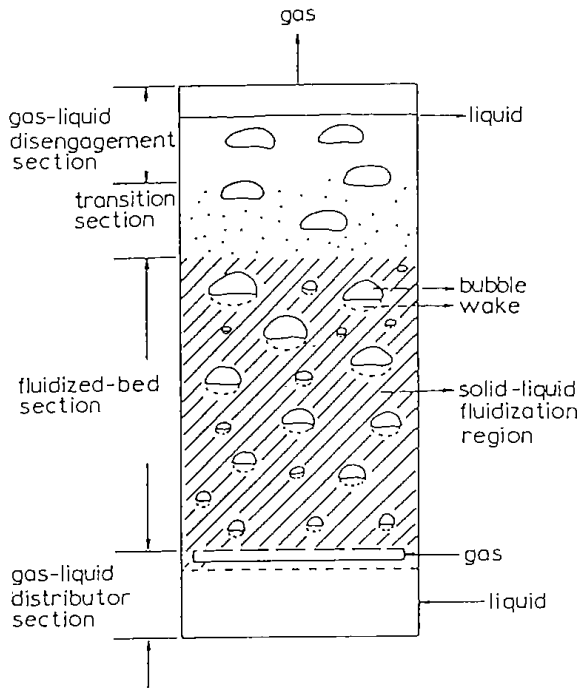


図6 三相流動層の模式的構造

各相のホールドアップの実測値の例を図7³⁾に示した。ガス流速の増加により液ホールドアップの減少が見られるが,固相ホールドアップについては,粒子径によってその挙動が異なっている。即ち大粒子ではガス流速の増加と共に固相ホールドアップが減少しているのに対して,小粒子ではガス流速の増加と共に初めに増加するような傾向が認められる。これらの現象は次の項で述べる層縮小の現象と関係がある。

5.2 層膨張と縮小

固液系の流動層では,固体粒子と液の密度差が極端に大きい場合を除いて,液流速 U_L が U_{mf} と U_t の間では均一な流動状態が得られる。この間液流速の増加に伴って層は膨張するが,この時の層の空隙率 ϵ と液流速の間には次の Richardson-Zaki⁹⁾ の関係が知られている。

$$U_L = U_t \epsilon^n \quad (10)$$

ここで n は粒子レイノルズ数 ($Re_t = d_p U_t \rho_L / \mu_L$) の関数として以下の様に与えられる
球形粒子に対しては

$$0.2 < Re_t < 1$$

$$n = (4.35 + 17.5d_p/D_c) Re_t^{-0.03} \quad (11)$$

$$1 < Re_t < 200$$

$$n = (4.45 + 18d_p/D_c) Re_t^{-0.1} \quad (12)$$

$$200 < Re_t < 500$$

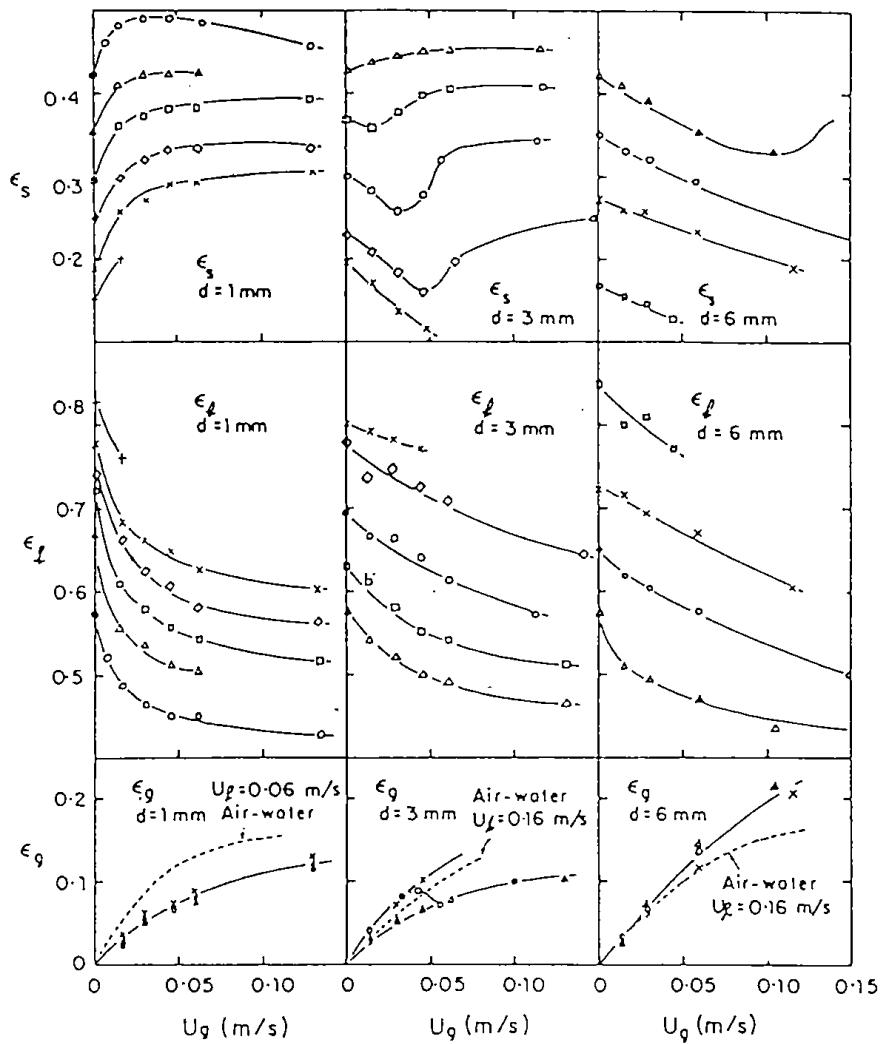
$$n = 4.45 Re_t^{-0.1} \quad (13)$$

Garside-Al-Dibouni¹⁰⁾ は多くのデータの相関からより簡便な式

$$n = (5.1 + 0.28 Re_t^{0.9}) / (1.0 + 0.1 Re_t^{0.9}) \quad (14)$$

を提案している。

何れの場合にも n は正の値を取るから(10)式によれば,液流速の増加と共に ϵ は増加する。即ち液流速の増加と共に層は膨張することになる。三相流動層はこの液固系流動層にガスを吹き込んだものとも考えることもできる。従って一般には液によって流動化された状態にガスを導入すれば,層はさらに膨張する。しかし比較的小さい粒子(ガラスビーズの場合直径1mm以下と言われる)を用いた場合,低ガス流速の領域でガスの導入,ガス流速の増加によって流動層高が縮小する現象が見られる。これは Massimilla¹¹⁾ によって最初に報告された層収縮 (Bed contraction) という現象である。その後この現象は,気泡に伴って層内を上昇するウェークを考慮した Wake Model によって説明がなされた。Wake Model では図6に示したように,流動層部は,①気泡,②気泡後部の Wake, および③液固流動層部からなっているものと考えられる。一般に三相流動層では気泡は,周囲の液よりも大きい速度で上昇する。この時気泡後部の Wake によって同伴される液相の一部は,結果として周囲の液よりも大きい速度で上昇することになる。その結果,液固流動層部に流れる液量が減少し,流動層高の低下が起こるとされている。



Hold-up of gas, liquid and solids (typical) in three-phase fluidized beds. Data of Michelsen and Østergaard (1970). Air-water-glass beads. $D = 0.152$ m. $d = 1$ mm: \circ , $U_l = 0.030$ m/s; Δ , $U_l = 0.042$ m/s; \square , $U_l = 0.054$ m/s; \diamond , $U_l = 0.066$ m/s; \times , $U_l = 0.078$ m/s; $+$, $U_l = 0.09$ m/s. $d = 3$ mm: Δ , $U_l = 0.066$ m/s; \square , $U_l = 0.084$ m/s; \circ , $U_l = 0.11$ m/s; \diamond , $U_l = 0.14$ m/s; \times , $U_l = 0.16$ m/s. $d = 6$ mm: Δ , $U_l = 0.10$ m/s; \circ , $U_l = 0.14$ m/s; \times , $U_l = 0.20$ m/s; \square , $U_l = 0.26$ m/s.

図7 流動条件と各ホールドアップの変化

5.3 液相及び固相ホールドアップ(粒子ホールドアップ)

5.3.1 一般化 Wake モデル

一般化されたウェークモデルは, Bhatia と Epstein¹²⁾ によって展開された。このモデルでは流動層部を上述の各領域から成っていると考え、③の液固流動層部では(10)式の Richardson-Zaki⁹⁾ の関係が成立するものと仮定する。また各相は図8に示す様なホールドアップ ϵ_i , 空塔速度 U_i , 線速度 V_i を持っているものとする。

更にウェークの大きさを表す $k = \epsilon_w / \epsilon_G$ (気泡に

対する大きさの比) 及びウェーク内の粒子濃度を表す $x = \epsilon_{sw} / \epsilon_{sf}$ (液固流動層部との濃度比) を定義すると,

液固流動層部の液ホールドアップは

$$\epsilon_{Lf} = \{\epsilon_L - \epsilon_G k (1-x)\} / \{1 - \epsilon_G (1+k-kx)\} \quad (15)$$

液固流動層部の液線速度は

$$V_{Lf} = (U_L - k U_G \epsilon_{LW}) / (1 - \epsilon_G - k \epsilon_G) \epsilon_{Lf} \quad (16)$$

液固流動層部の粒子速度は

$$V_{sf} = k U_G x / (1 - \epsilon_G - k \epsilon_G) \quad (17)$$

と表すことができる。

(10)から

$(V_{Lf} + V_{Sf}) \epsilon_{Lf} = U_t \epsilon_{Lf}^n$ (18)
 が得られるので、流動層部全体の液相ホールドアップは

$$\epsilon_L = \left[\frac{\{U_L - kU_G(1-x)\}}{\{U_t(1-\epsilon_G - k\epsilon_G)\}^{1/m} \times \{1-\epsilon_G(1+k-kx)\} + \epsilon_G k(1-x)} \right] \quad (19)$$

となる。

従って固相ホールドアップ ϵ_s は

$$\begin{aligned} 1 - \epsilon_s &= (\epsilon_G + \epsilon_L) \\ &= \left[\frac{\{U_L - kU_G(1-x)\}}{\{U_t(1-\epsilon_G - k\epsilon_G) - k\epsilon_G\}^{1/m} \times \{1-\epsilon_G(1+k-kx)\} + \epsilon_G(1+k-kx)} \right] + \epsilon_G \end{aligned} \quad (20)$$

で表わすことができる。

(17), (18)を用いて液相及び固相ホールドアップを計算する場合 ϵ_G, k, x の値を知ることが必要である。 k の値については多くの研究者が推算式を提出しており、その一例としては³⁾

$$k = 0.00002 D_e^{-1.8} \quad (21)$$

ここで D_e は球相当平均気泡径 (単位m) であるなどがある。

x 値については0 即ちウェーク内には粒子が存

在しないという主張から、 $x = 1$ 即ちウェーク内の粒子濃度は周囲の液固流動層部と同じという意見があり統一の見解は得られていない。

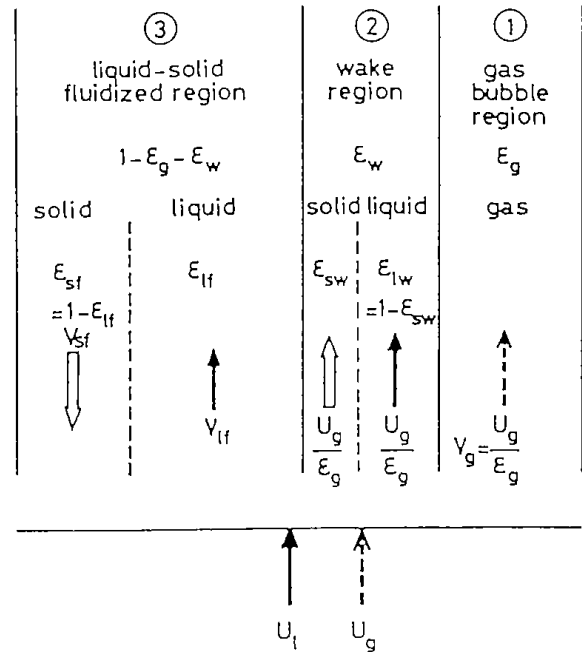


図8 一般化ウェークモデルの概念

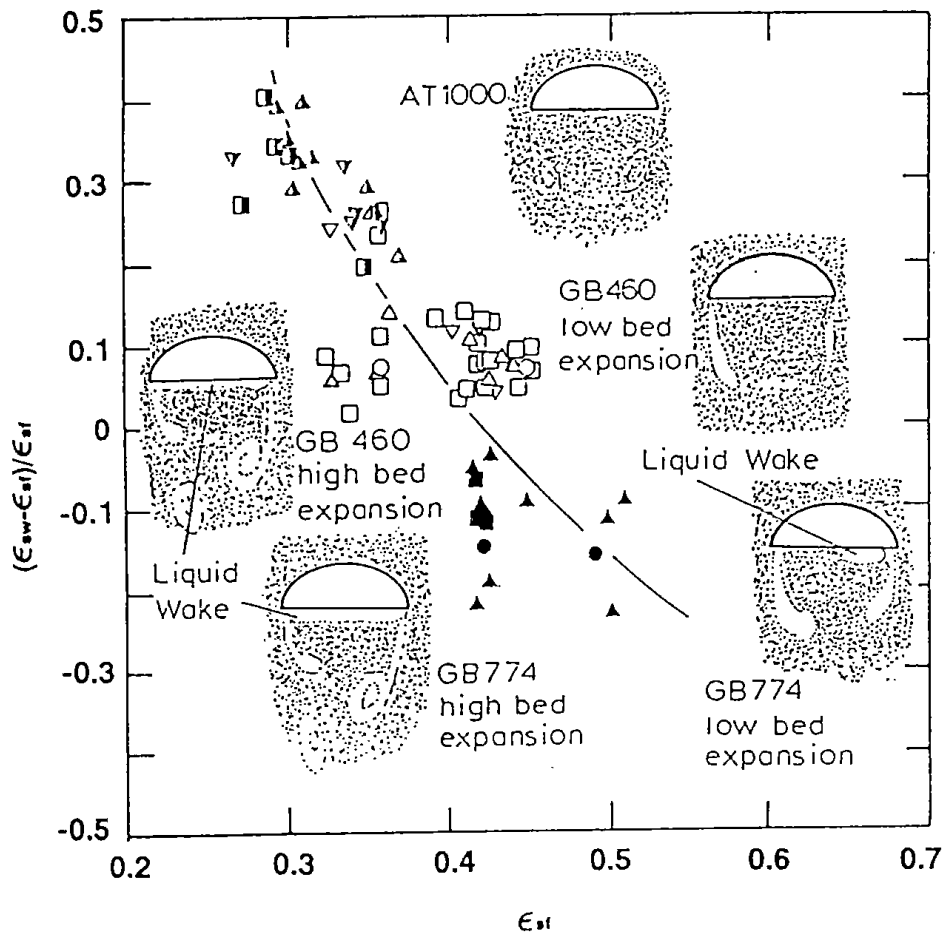


図9 二次元流動層によるウェーク内粒子濃度の測定値

著者らは¹³⁾ 二次元流動層中を上昇する気泡のウェーク内の粒子濃度を、光ファイバーを用いたプローブ及びビデオカメラを用いて測定し、比較的大きな気泡では、ウェーク内の粒子ホールドアップ ϵ_{sw} は0.42とほぼ一定であることを確かめた。従って上述 x の値は液固流動層部の粒子ホールドアップ ϵ_{sf} の変化 (即ち液流速の変化) によって変化し、図9に示した様に x が1以上になる場合もあることを見いだした。今後これらの結果に対する3次元流動層における検証や気泡径の影響についての検討が必要である。

5.3.2 実験式による推算

固相、液相のホールドアップに関しては実験による相関式も数多く提出されている。

Begovich と Watson¹⁴⁾ は固相ホールドアップについて

$$\epsilon_s = 1 - 0.371U_L^{0.271}U_G^{0.041}(\rho_s - \rho_L)^{-0.316}d^{-0.268}\mu_L^{0.055}D_C^{-0.033} \quad (22)$$

(この式は cgs 単位で表わされている) なる相関式を提出しているが、小粒子に見られる層収縮の現象は表わされていない。

Kim ら¹⁵⁾ は層膨張と層収縮の場合に各々

$$\epsilon_s = 1 - 1.4Fr_L^{0.17}We^{0.078} \quad (\text{層膨張}) \quad (23)$$

$$\epsilon_s = 1 - 1.301Fr_L^{0.129}We^{0.073} \exp(0.031\epsilon_L U_L/U_G) \quad (\text{層収縮}) \quad (24)$$

$$\text{但し } \epsilon_L = 1.353Fr_L^{0.206}Re^{-0.100} \quad (25)$$

($Fr_L = U_L^2/d_p g$, $We = U_G \mu_L / \sigma_L$, $Re = \rho_L d_p U_L / \mu_L$) なる式を提出している。

この他にも ϵ_s に加えて流動層上部に生じる粒子希薄域の粒子濃度分布についての加藤ら¹⁶⁾ の式等数多くの相関式が提出されている。

液ホールドアップについても多くの推算式が提案されているが、ここでは(10)の Richardson-Zaki の式を基にした加藤ら¹⁷⁾ の式を示す

$$\epsilon_L / \epsilon_L^* = (U_L / U_t)^{1/n} \quad (26)$$

ここで $K = \rho_L U_G^4 / g \sigma_L$ とすると

$$\epsilon_L^* = 1 - 9.7K^{0.092}(350 + Re_t^{1.1})^{-0.5} \quad (27)$$

$$n = (a + 2.7cRe_t^{0.9}) / (1 + cRe_t^{0.9}) \quad (28)$$

$$a = 5.1(1 + 16.9K^{0.285}) \quad (29)$$

$$b = 0.1(1 + 4.43K^{0.165}) \quad (30)$$

5.4 気相ホールドアップ

気相ホールドアップに関しても多くの相関式がある。例えば Begovich と Watson¹⁴⁾ は、

$$\epsilon_G = 0.048U_G^{0.72}d_p^{0.168}D_C^{-0.125} \quad (31)$$

(単位は cgs)

分散気泡の流動状態に対しては、

$$U_G / \epsilon_G = 0.25 + U_G + U_L \quad (\text{Darton}^3) \quad (32)$$

$$U_G / \epsilon_G = 10.16 + 14.88\{U_G / (1 - \epsilon_s)\}^{0.5} + (U_G + U_L) / (1 - \epsilon_s) \quad (\text{Chern ら}^{18)}) \quad (33)$$

合一気泡流動状態に対しては

$$2.2 < U_L < 6.0 \text{ cm/sec} \quad \epsilon_G = 0.098U_L^{-0.98}U_G^{0.70} \quad (34)$$

$$U_L > 6.0 \text{ cm/sec} \quad \epsilon_G = 0.1781U_L^{-0.98}U_G^{0.70} \quad (35)$$

(Chern ら¹⁹⁾, Fan ら²⁰⁾)

等がある。

6. 物質移動

6.1 気液間物質移動

気泡から液相への物質移動は主として液側境膜に律せられると考えられる。今、二酸化炭素の気泡から水への物質移動を考えると、Darton³⁾ によれば室温での拡散係数 D_{CO_2} は $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、液相物質移動係数は K_L は $2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 程度である。このことから境膜の厚みは $D_{CO_2}/K_L = 10 \mu\text{m}$ と計算でき、非常に小さい粒子を用いる場合を除いて、粒子自体が境膜に影響を与えることはないものと考えられる。しかし小島ら²⁰⁾ の総説に示された各研究者による液側容量係数 $k_L a$ の比較 (図10) から分かる様に、比較的大きな粒子についても物質移動に対する、粒子径の影響があることは明かである。これは先に述べた流動状態の変化 (合一気泡流れ - 分散気泡流れ) に関連しているものと考えられる。一般に大きい粒子は気泡の分散流れを作りやすく、小さい粒子は気泡の合一を促進する、このことが各測定における有効接触面積 a を変化させて、結果として粒子径の液側容量係数 $k_L a$ に対する効果として現われるものと考えられる。

参考のために図10中の Ostergaard²¹⁾ による実験式を示す。

$d_p = 1.1 \text{ mm}$, $4.3 \leq U_G \leq 12.4$, $1.5 \leq U_L \leq 4.6$ (流速の単位は cm/sec) で

$$k_L a = 1.31 \times 10^{-3} U_G^{0.76} \quad (36)$$

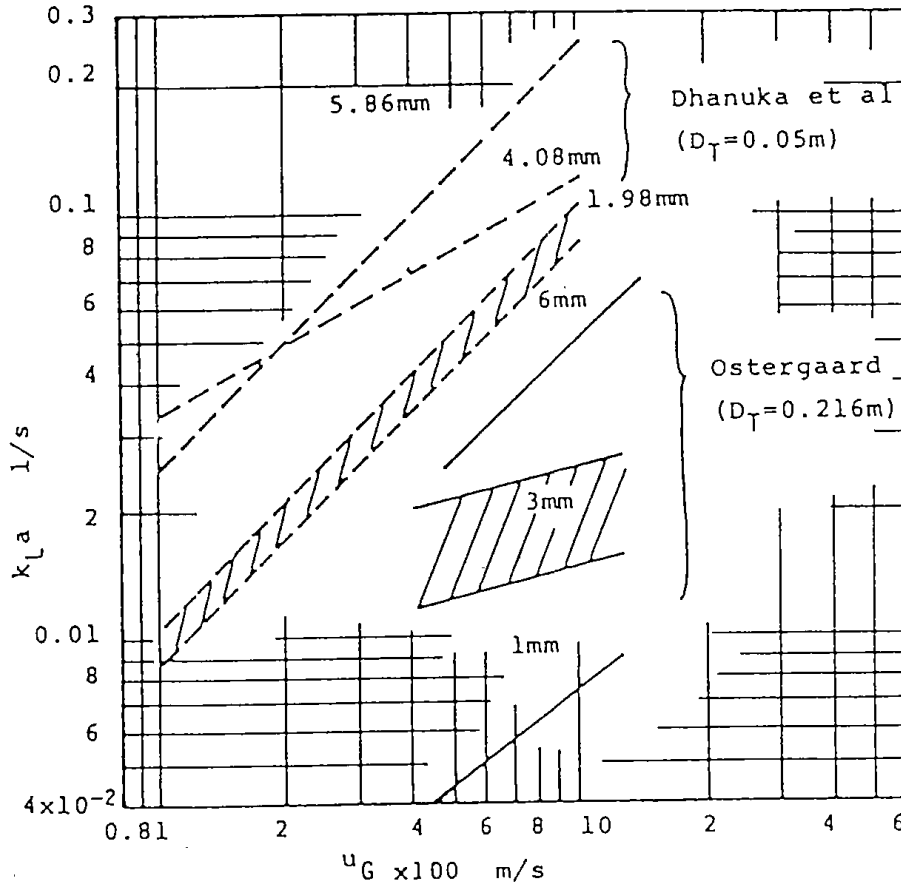


図10 液側容量係数の比較

$$d_p = 3\text{mm}, 4.3 \leq U_G \leq 12.8, 4.3 \leq U_L \leq 7.3 \text{で}$$

$$k_L a = 1.95 \times 10^{-3} U_G^{0.25} U_L \quad (37)$$

$$d_p = 6\text{mm}, 4.7 \leq U_G \leq 12.7, 6.8 \leq U_L \leq 9.7 \text{で}$$

$$k_L a = 5.87 \times 10^{-3} U_G^{0.93} \quad (38)$$

6.2 固液間物質移動

固液間物質移動における実験的研究は、従来気液流動層（気液二相流動層）で得られた知見と三相流動層を結びつけようとする試みを中心に進められてきた。

Arters と Fan²²⁾ は、二相系で Ballesteros ら²³⁾ によって得られた相関式に、ガス相の影響項を付加することによって二相系と三相系の双方に適用できる相関式を提出した。

$$17.4 < Re_L < 253, 0 < Re_G < 98.0,$$

$$22.3 < Ga < 562, 1960 < Sc < 3550 \text{で}$$

$$Sh = 0.228 (1 + 0.0826 Re_G^{0.623}) \phi_S^{1.35} Ga^{0.323}$$

$$\times M_V^{0.300} Sc^{0.400} \quad (39)$$

$$(Sh = k_s d_p / D, Ga = d_p^3 \rho_L g / \mu_L^2,$$

$$M_V = (\rho_S - \rho_L) / \rho_L, Sc = \mu_L / \rho_L D)$$

Prakash ら²⁴⁾ はガラスビーズの流動層で物質移動係数と層内液線速度 U_L / ϵ_L との関係は下記の様

な単純な相関で表わされることを示している。

$$\epsilon_L J_D = 0.35 Re_L^{-1/3} \quad (40)$$

7. 熱移動（壁一層伝熱）

一般に三相流動層反応器内の温度分布は均一に近く、層内の混合が良いことを示している。また気固二相系流動層にガスを導入すると熱移動が促進されることも知られており、一般に二相系に比べて三相系の方が熱移動が大きい。

壁面伝熱係数に関する相関式も多いが、ここでは参考のために加藤ら²⁵⁾、Chiu ら²⁶⁾ の相関式を示す。

$$hd_p \epsilon_L / \lambda_L (1 - \epsilon_L)$$

$$= 0.044 [\{d_p U_L \rho_L / \mu_L (1 - \epsilon_L)\} \cdot (C_{PL} \mu_L / \lambda_L)]^{0.78} + 2.0 (U_G^2 / g d_p)^{0.17} \quad (\text{加藤ら}^{25)}) \quad (41)$$

$$hd_p / \lambda_L = 0.762 Re_m^{0.646} Pr_L^{0.638} (U_{Lmf2} / U_L)^{0.266}$$

$$\times \phi_S^{-1} (1 - \epsilon_{L2}) / \epsilon_L \quad (\text{Chiu ら}^{26)}) \quad (42)$$

$$(Pr = C_P \mu_L / \lambda_L)$$

$$\left(Re_m = \frac{d_p \mu_L \rho_L \epsilon}{6(1 - \epsilon) \epsilon_L \mu_L} \right)$$

8. 混合特性

三相流動層では一般にガス相の混合はあまり良くない、しかし液相の混合は、層膨張、粒子径、流動状態の遷移、気泡径等に大きく影響される。

液相軸方向混合については多くの相関式が提出されている。これらの相関式では、液相混合拡散係数 E_{zL} は分散気泡領域では気泡塔における値よりかなり小さく、合一気泡領域では気泡塔と同等の値になっている²⁷⁾。

室山ら²⁸⁾は各流動状態に対する相関式として合一気泡流れ領域で

$$Pe = V_L D_c / E_{zL} = 1.07 U_L^{0.738} U_G - 0.167 D_c^{-0.583} \quad (43)$$

分散気泡流れ領域で

$$Pe = 26 (d_p / D_c)^{1/2} \quad (\text{但し } 0.02 < d_p / D_c < 0.12) \quad (44)$$

を提出しておりまた Yang²⁹⁾ は

$$Pe = U_L D_c / E_{zL} = 3.31 \left[\left\{ 1 + \frac{U_t}{(U_L + U_G)} \right\}^2 \left\{ \frac{U_L}{(U_L + U_G)} \right\} \times \frac{U_L^2}{g D_c} \right]^{0.35} \quad (45)$$

なる相関式を提出している。

9. おわりに

以上三相流動層の流動状態、層内輸送現象について概観してきたが、工学の多くの分野で見られるように、工業的応用が先行し、基礎的検討が立ち後れているのが現状である。これは系の複雑さのため、実験的検討が主な検討手法となっているため、測定者の系の選択や測定方法、あるいは解釈によって異なった結論を導き出している例も少なくない。それらの結果については本文中に引用した文献の他、多くの総説³⁰⁾³¹⁾³²⁾にも述べられているが、いずれにしても、より統一的理解や表式が求められている。最近ではエレクトロニクスの進歩に伴って、三相流動層内の現象について、時間的にも空間的にもより詳細な測定が可能になってきている。今後これらの結果を考慮に入れつつ流動や反応メカニズムに基づいた、より基礎的、理論的体系の整備が必要であるものとする。

10. 記号

a : gas-liquid interfacial area unit volume of reactor
Ar : Archimedes number
 C_{PL} : liquid specific heat

d_p, d : particle diameter
D : molecular diffusivity
 D_c, D_T : column diameter
 E_{zL} : liquid axial dispersion coefficient
 Fr_L : liquid Froude number
g : gravitational acceleration
Ga : Galileo number
h : wall to bed heat transfer coefficient
H : effective height of bed expansion
 J_D : Colburn factor for particle mass transfer
k : ratio of wake size to bubble size (volume in three dimension or area in two dimension)
 k_L : liquid side mass transfer coefficient for gas-solid mass transfer
 k_{La} : volumetric gas-liquid mass transfer coefficient
 k_s : solid-liquid mass transfer coefficient
Mv : density number
P : Pressure
Pe : axial Peclet number
Pr : Prandtl number
Re : Reynolds number
 Re_{mf} : Reynolds number at minimum fluidization
 Re_t : Reynolds number at terminal velocity
S : cross-sectional area of empty column
Sc : Schmidt number
Sh : Sherwood number
 U_G, U_g : Superficial gas velocity
 U_L, U_l : Superficial liquid velocity
 U_{Lmf} : minimum fluidization velocity in a three phase system
 U_{Lmf2} : minimum fluidization velocity for liquid-solid system
 U_t : particle terminal velocity in liquid medium
 U_t' : particle terminal velocity in gas-liquid medium
x : ratio of solids holdup defined by $\epsilon_{sw} / \epsilon_{sf}$
z : axial distance
 ϵ : bed porosity in a three-phase fluidized bed
 ϵ_G, ϵ_g : gas holdup in a three-phase fluidized bed

- ϵ_L : liquid holdup in a three-phase fluidized bed
- ϵ_{L2} : liquid holdup in the liquid-solid fluidized bed
- ϵ_{Lf} : liquid holdup in liquid-solid fluidized region
- ϵ_{LW} : liquid holdup in wake region
- ϵ_{mf} : bed porosity at minimum fluidization
- ϵ_s : solids holdup in a three-phase fluidized bed
- ϵ_{sf} : solids holdup in the liquid-solid fluidized bed
- ϵ_{sw} : solids holdup in primary wake region
- ρ_G : gas density
- ρ_L : liquid density
- ρ_s : solid density
- σ_L : surface tension of liquid
- λ_L : thermal conductivity of liquid
- μ_L : viscosity of liquid
- ϕ_s : particle sphericity

文 献

- 1) Epstein, N., Can. J. Chem. Eng., **59**, 648 (1981)
- 2) Muroyama, K., and L.-S. Fan AICHe J., **31**, 1 (1985)
- 3) Darton, R. C. "Fluidization 2nd. Ed." Davidson et al eds Cp. 15 Academic Pres (1985)
- 4) Ergun, S., Chem. Eng. Progr., **48**, 89 (1952)
- 5) Wen, C. Y. and Y. H. Yu, Chem. Eng. Progr. Sym. Ser., **62**, 100 (1966)
- 6) Kunii, D., O. Levenspiel "Fluidization Engineering" John Wiley & Sons (1969)
- 7) Fan, L.-S., R. H. Jean, and K. Kitano Chem. Eng. Sci., **42**, 1853 (1987)
- 8) Kitano, K., and K. Ikeda Proc. of Asian Conf. on Fluidized-bed & Tree-Phase Reactors 361 (1988)
- 9) Richardson, J. F., and W. N. Zaki, Trans. Inst. Chem. Eng., **32**, 35 (1954)
- 10) Garside, J., and M. R. Al-Dibouni Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **16**, 206 (1977)
- 11) Massimilla, L. et al., La Ricerca Sci., **29**, 1934 (1959)
- 12) Bhatia, V. K., and N. Epstein "Fluidization and Its Applications" H. Angelino et al eds. 372, Cepadues-Editions, Toulouse (1974)
- 13) Kitano, K., and L.-S. Fan, Chem. Eng. Sci., **43**, 1355 (1988)
- 14) Begovich, J. M., and J. S. Watson "Fluidization" Davidson et al eds. 190 Cambridge Univ. Press (1978)
- 15) Kim, S. D., C. G. J. Baker and M. A. Bergougnou Can. J. Chem. Eng., **53**, 134 (1975)
- 16) Kato, Y., S. Morooka, T. Kago, and S.-Z. Yang J. Chem. Eng. Japan **18**, 313 (1985)
- 17) Kato, Y., K. Uchida, T. Kago and S. Morooka Powder Technol. **28**, 173 (1981)
- 18) Chern, D.-H., L.-S. Fan, and K. Muroyama AICHe J., **31**, 1801 (1981)
- 19) Fan, L.-S., A. Matsuura, and S. H. Chern, AICHe J., **31**, 1801 (1985)
- 20) 小島, 浅野 "流動層工学" 化学工学協会編 第7章 学会出版センター (1981)
- 21) Ostergaad, K. AICHe Symp. Ser., **76**, 176 (1978)
- 22) Arters, D. C., and L.-S. Fan Chem. Eng. Sci., **41**, 107 (1986)
- 23) Ballesteros, R. L., J. P. Riba, and J. P. Covdenc, Chem. Eng. Sci., **37**, 1639 (1986)
- 24) Prakash, A., C. L. Briens, and M. A. Bergounou, Can. J. Chem. Eng., **65**, 228 (1987)
- 25) Kato, Y. et al Powder Tech., **28**, 173 (1981)
- 26) Chiu, T.-M., and E. N. Ziegler, AICHe J., **31**, 1504 (1985)
- 27) 室山 "第53回化学装置談話会 発展する流動層技術" 26 (1983)
- 28) 室山, 橋本, 川端, 塩田 化学工学論文集, **4**, 622 (1978)
- 29) Yang, S.-Z., Proceedings of World Congress III of Chem. Eng., Tokyo, Japan (1986)
- 30) 室山, L. S. Fan 化学工学 **46**, 4, 220 (1982)
- 31) 加藤 "化学工学の進歩16 気泡・液滴・分散工学" 77 槇書店 (1982)
- 32) Shah, Y. T. et al, AICHe J., **28**, 353 (1982)

Abstract

The Flow Regime and Transport Phenomena of Three Phase Fluidized Bed

Kunihiro Kitano and Koji Ikeda

Three phase fluidized bed is defined as an operation in which a bed of solid particles is suspended in gas and liquid flow. It can be classified into several modes of operation on the basis of flow directions of gas and liquid flow. This review mainly describes the cocurrent upward three phase fluidization with liquid as the continuous phase. The review is made on the minimum fluidization and terminal velocity of particles, flow regimes, phase holdup, mass transfer, heat transfer and mixing of phases.

0.1ton/day ベンチスケール規模石炭液化反応器の ガスホールドアップ

井戸川 清, 成田 英夫*, 永石 博志, 小谷川 毅, 吉田 諒一
福田 隆至, 吉田 忠, 横山 慎一, 山本 光義, 佐々木皇美
平間 利昌, 上田 成*, 前河 涌典

和文要旨

0.1ton/day ベンチスケール規模石炭液化反応器のガスホールドアップを、差圧法によって測定した。

ガス密度は温度の増加とともに増加した。液密度は温度の増加にともない減少し、スラリー濃度の増加とともに増加した。

液相がクレオソート油またはアントラセン油の場合、ガスホールドアップは、温度に無関係で、ガス流速のみの関係で整理された。また、太平洋炭-DAO スラリー H₂ 系のガスホールドアップは、他の系に比べ、ガス流速が 1cm・s⁻¹ 以下の範囲ではかなり大きかった。今後、液相成分の蒸発について考慮するとともに、圧力検知管の寸法および配置について検討する必要があることがわかった。

緒 言

石炭直接液化プロセスにおいて、気液固三相の流動特性を明らかにすることは、液化反応器を設計する際に重要である。とくにガスホールドアップは、水素の気相から液相への移動に寄与し、反応率、生成物分布に影響を与えると同時に、反応物質の滞留時間と直接関係する。さらに気液固三相フローパターンとも密接な関係があり、反応器内の流動状態の推定に不可欠である。

高温高圧下のガスホールドアップは、常温常圧下の空気-水系気泡塔と容積ガス流速が同一でも、その数倍に達することがある^{7,8,10}。したがって高温高圧下の反応器内の流動状態は、均一気泡流動状態⁵ になり易いと考えられる。この場合、反応器内の混合が抑制されるので、反応の暴走やコーキングトラブルを招く可能性がある。このような観点

* 新エネルギー開発機構

〒170 東京都豊島区東池袋1-1-3

から石炭-配合油スラリーを用いた場合の、液化条件(400-450°C, 20-30MPa)下におけるガスホールドアップデータの取得が急務とされているが、公表されたものは少ない。

当所では石炭液化条件下の各種工学的物性値を測定し、スケールアップのためのエンジニアリングデータの取得および基礎理論の整備を進めてきている。本研究はこの一環であり、石炭液化条件下のデータ取得の予備段階として、まず、液相に脱晶アントラセン油(DAO)とクレオソート油(CRO)を使用し、高温高圧下における 0.1ton/day 石炭液化連続装置反応器のガスホールドアップを測定した。また、太平洋炭-DAO スラリーの液化条件下のガスホールドアップの測定についても試みた。

1. 実験装置および方法

Fig. 1 に 0.1ton/day 連続液化反応装置のガスホールドアップ測定系の概略を示す。液化反応器は直径 8cm, 高さ 100cm で、反応器下部の気液分散器は孔径 6mm で、上に広がったのコーン型のものである。ガスホールドアップの測定方法は、反応器内流体の高さ方向の差圧を測定することにより、流体の平均密度を求め、これを用いて推算する差圧法による。反応器内の圧力検知管の配置と差圧測定装置のフローシートを Fig. 2 に示した。圧力検知管は内径 3mm で上部フランジ下面より 0, 20 および 80cm の位置まで挿入し、蓄圧器 V-109 からそれぞれ 1Nm³・hr⁻¹ の流量で純水素を供給した。なお、圧力検知管の水素吹き出し孔は下向きにした。また、液抜き出し位置を Fig. 2 の圧力検出管 B と同様に上部フランジ下面より 20cm の位置に設置し、これより上部をガス相としガス密度の測定が行えるようにした。測定は液流量が約 8kg・hr⁻¹, 30MPa の圧力下で Table 1 に示す温度、ガス流速、

流体系で行った。

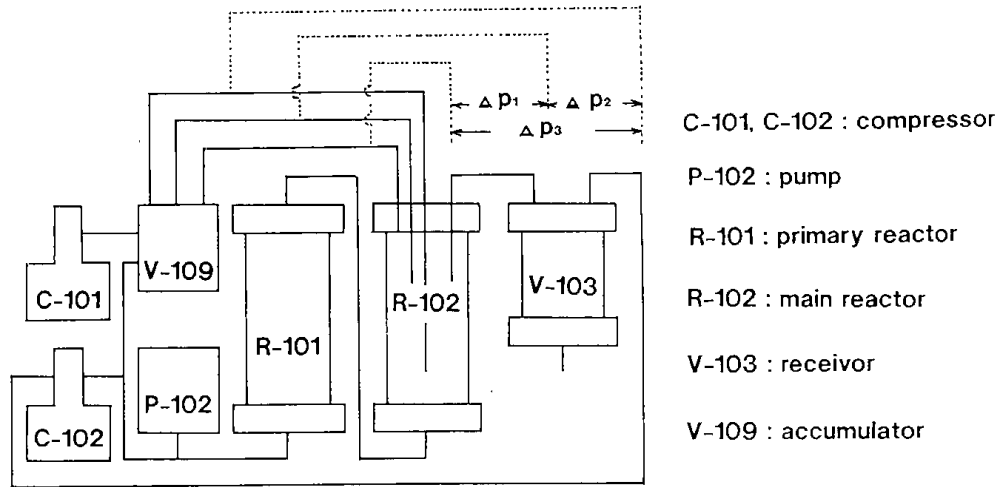


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for measuring of gas holdup

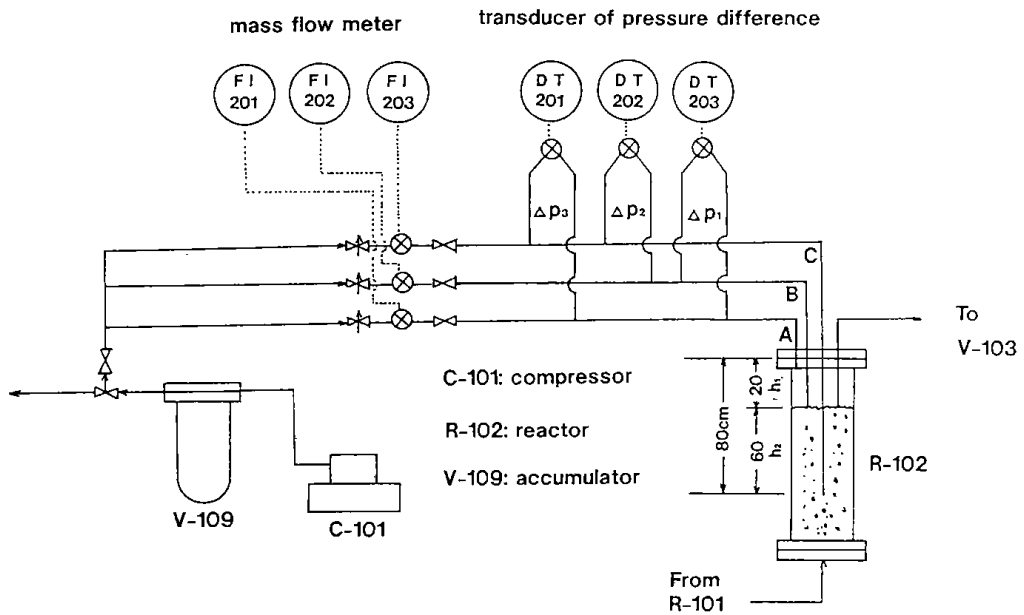


Fig. 2 Detail of measuring system for pressure difference

Table 1 Operation condition

System	Temp. [C]	Gas velocity [cm s ⁻¹]	p [Mpa]
CRO-H ₂	16	0.26-0.68	0.1, 30
CRO-H ₂	100	0.37-1.50	0.1, 30
CRO-H ₂	200	0.66-1.26	30
CRO-H ₂	300	0.42-2.18	30
DAO-H ₂	400	0.49-2.48	30
DAO-H ₂	450	0.66-2.69	30
slurry*-H ₂	400	0.52-1.31	30

* Taiheiyō coal-DAO slurry, 20wt%, 40wt%

2. 解析方法

Fig. 2 に示したように圧力検知管 A-B 間の差圧を Δp_1 , 高さを h_1 また, B-C 間の差圧を Δp_2 , 高さを h_2 とすると, 気相密度, ρ_g は

$$\rho_g = g_c \Delta p_1 / g h_1 \quad (1)$$

となる。また, 気液混相密度, $\bar{\rho}$ は次式で表される。

$$\bar{\rho} = g_c \Delta p_2 / g h_2 \quad (2)$$

液相密度, ρ_{s1} は $\bar{\rho}$ をガス線速度, $u_g = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ に外挿した値を用いた。なお, 本測定において, 動圧の影響は無視することができる。 $\bar{\rho}$ と ρ_g および液相密度, ρ_{s1} との関係は次式で表される。

$$\rho_g \varepsilon_g + \rho_{s1} \varepsilon_{s1} = \bar{\rho} \quad (3)$$

また, ガスホールドアップ, ε_g と液相ホールドアップ, ε_{s1} との関係は次式となる。

$$\varepsilon_g + \varepsilon_{s1} = 1 \quad (4)$$

Eqs.(3), (4) より ε_g は次式で表される。

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_{s1} - \bar{\rho}}{\rho_{s1} - \rho_g} \quad (5)$$

3. 実験結果および考察

3.1 反応器内のガス密度および液密度

反応器内のガス密度の測定結果を Fig. 3 に示した。ガス密度は空塔ガス線速度の低い部分では一部を除き CRO, DAO とも温度の高いほど高い傾向を示し, ガス流速が増加するとともに温度に依らず一定値に近づくようになる。Fig. 4 に液相の蒸発が無い場合の水素密度と温度との関係¹²⁾を示したが, 水素密度は温度の増加とともに減少する。したがって Fig.3 の結果は, 温度が高いほど液相の軽質分が気相に移行すること, ガス流速が増加すると気液接触時間が短くなり, 液相の気相に移行する量が減少することを示していると考えられる。

Fig. 5 に液相密度の結果を示した。液相密度は

Key	System	T [°C]
△	CRO - H ₂	16
▽		100
▲		200
▼		300
○	DAO - H ₂	400
●		450

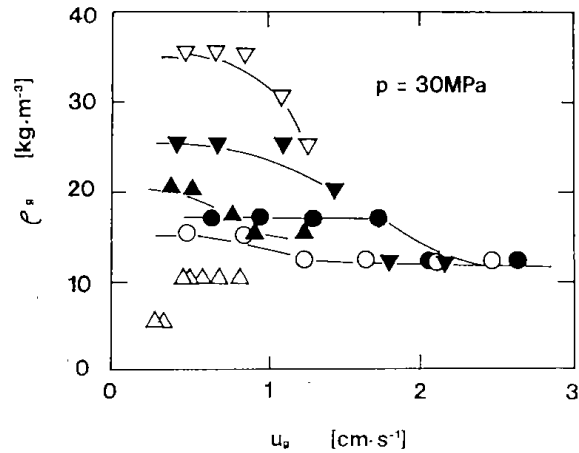


Fig. 3 Gas density of solvent-H₂ systems

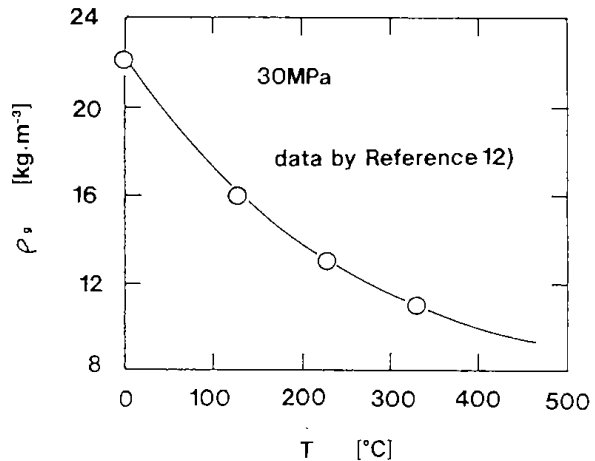


Fig. 4 Hydrogen gas density without vaporization of products from the liquid phase

CRO, DAO とも温度が増すとともに減少しており, 点線で示した常圧下での測定値と連続性を有し, 30MPa 程度の圧力は液密度に大きな変化を与えないものと思われる。また, 太平洋炭-DAO スラリーではスラリー濃度が高いほど大きな液相密度になっている。同図中に示したクロス記号は Tsutsumi ら¹³⁾ による石炭液化循環溶剤の温度による密度変化を示したものである。これを見ると, 循環溶剤の密度は本研究における CRO の密度測定結果に近い値を示している。

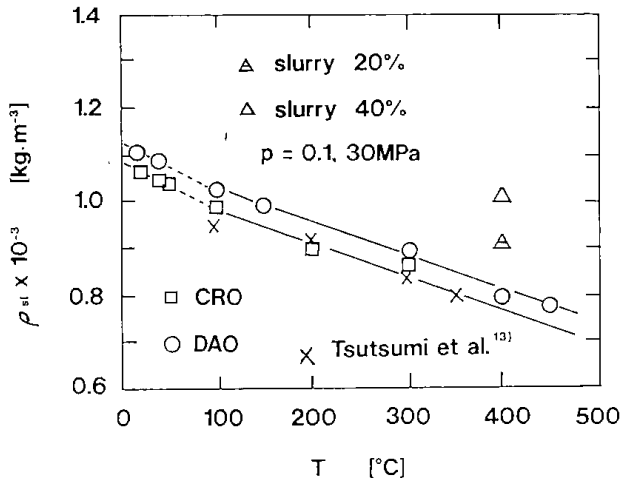


Fig. 5 Density of liquid phase in solvent systems

3.2 ガスホールドアップ

ガスホールドアップ, ε_g とガス空塔線速度, u_g との関係を図. 6 に示した。これを見ると ε_g は CRO, DAO とともに反応器温度には依存せず, 圧力が一定の場合, u_g のみの関係で整理されることがわかる。しかし, 液相に太平洋炭-DAO スラリーを用いた場合のガスホールドアップは, $u_g < 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の結果が $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の場合より大きく現れている。また, 本結果と比較のために Fig. 6 の図中に既往の結果も示した。Takeshita ら¹⁰⁾ は差圧法によって測定された 1ton/day と 2.4ton/day 液化プラントのデータを解析した結果, ガスホールドアップは温度, 圧力には無関係で, ガス流速と塔径との関係で整理できるとし, Eq. (6) を示した。

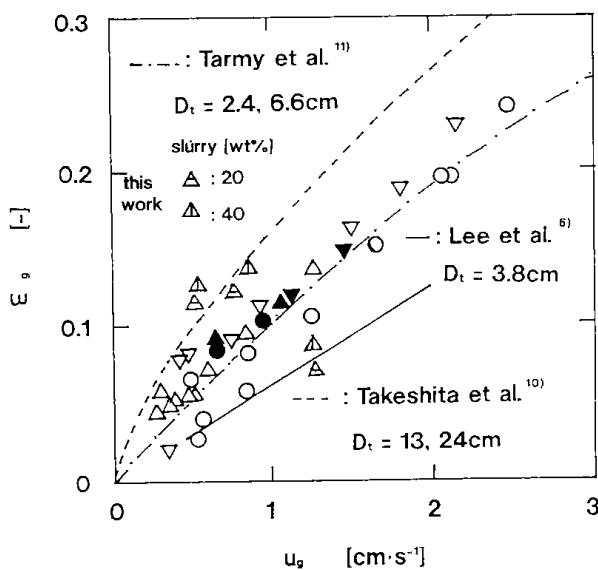


Fig. 6 Effect of gas velocity on gas holdup. Other keys are the same as those in Fig. 3 and Fig. 5.

$$\varepsilon_g = 0.195 u_g^{0.8} D_t^{-0.16} \quad (6)$$

点線は Eq. (6) から計算した値であるが, 本結果に比べて大きな値になる。一方, Lee ら⁶⁾ は軽油-H₂ 系のガスホールドアップを 300°C, 20MPa の条件下で, 光ファイバプローブを用いて測定し, 実線のような結果を得ている。また, 放射線の照射によって測定した Tarmy ら¹¹⁾ の結果を一点鎖線で示したが, 本結果とよく一致している。このように高温高圧下のガスホールドアップは研究者間でかなり差がある。これは測定法, 反応器規模, 測定条件が異なるためであり, ガスホールドアップデータを比較する際にはこれらを十分考慮する必要がある。

常温高圧下のコールドモデルによる, 気泡流動特性の研究²⁻⁵⁾ から反応器本体のガスホールドアップは分散器直上の気体の分散状態と密接な関係^{4,5)} にある。Fig. 7⁵⁾ はガスの分散形態に及ぼす圧力とガス流速の影響を示している。常圧では球状気泡 (Bubbling) ④ を生成するガス流速でも圧力が増せば Jet ⑤ を形成し, 15MPa になると Dispersed jet ⑧ を形成する。いま, Bubbling-Jet 間, Jet-Dispersed jet 間の境界を Weber 数, We とノズル径基準の気相の Reynolds 数, Re_g との関係で整理すると Fig. 8⁵⁾ になる。同図に示した境界の式は Eqs. (6) - (8) で表される⁵⁾。

$$We = 3.6 \times 10^4 \quad (7)$$

$$We = 1.4 \times 10^{36} \cdot Re_g^{-8} \quad (8)$$

$$We = 9.7 \times 10^{90} \cdot Re_g^{-8} \quad (9)$$

ここで, $We = \rho_{s1} u_0^2 d_0 \sigma^{-1}$, $Re_g = d_0 u_0 \rho_g \mu_g^{-1}$ である。また, ガスホールドアップと無次元項 $(We \cdot Re_g^8)^{0.1}$ との関係は次式⁴⁾ で表される。

$$\varepsilon_g / (1 - \varepsilon_g) = 0.002 (We \cdot Re_g^8)^{0.04} u_g^{0.7} \quad (10)$$

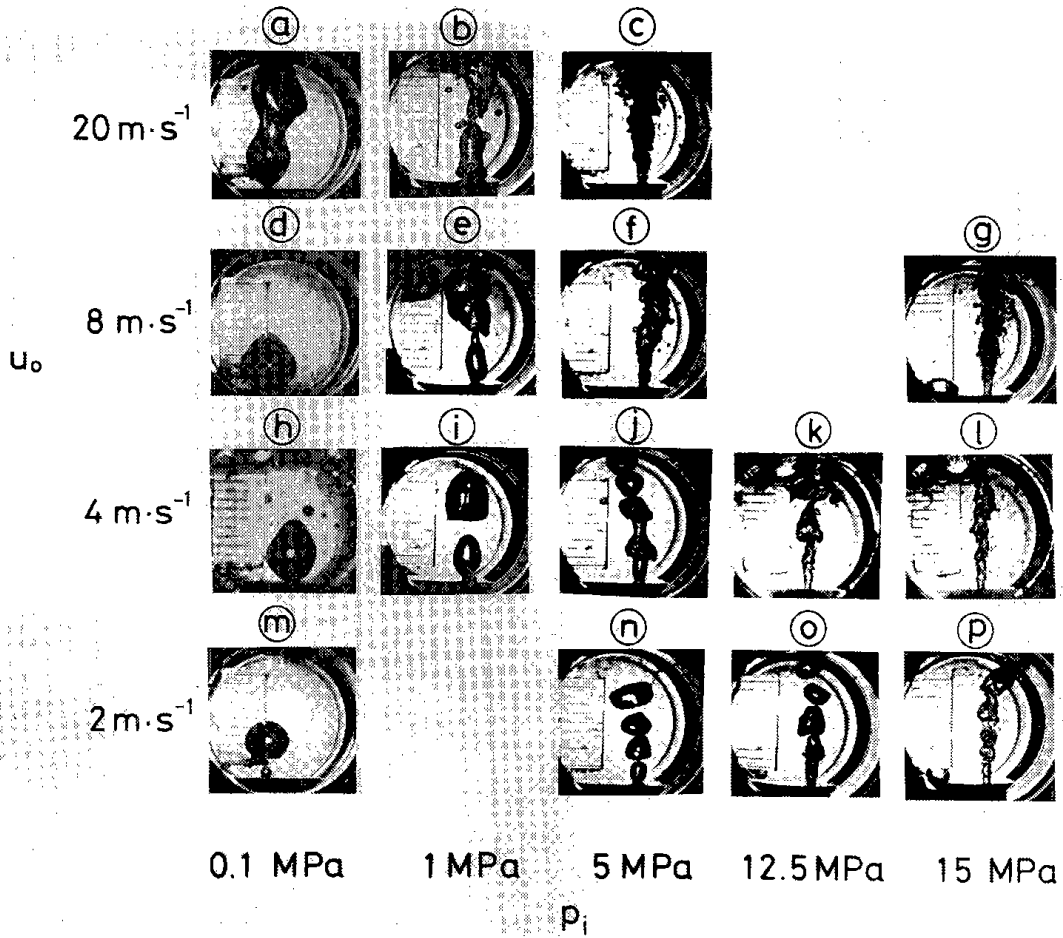


Fig. 7 Gas dispersion pattern at mouth of single orifice

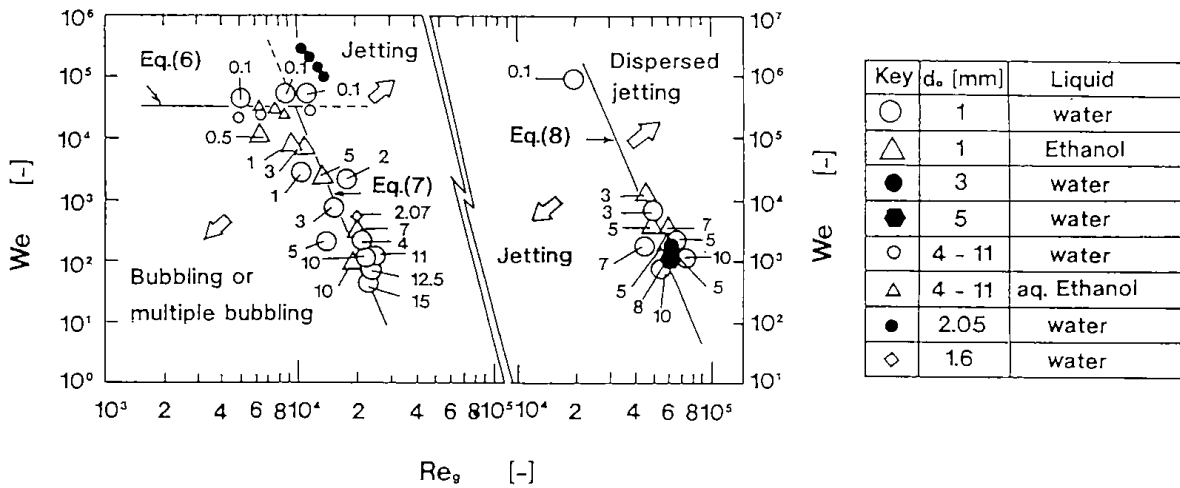


Fig. 8 Correlation of transition for gas dispersion pattern. Numerals indicate the system pressure in MPa.

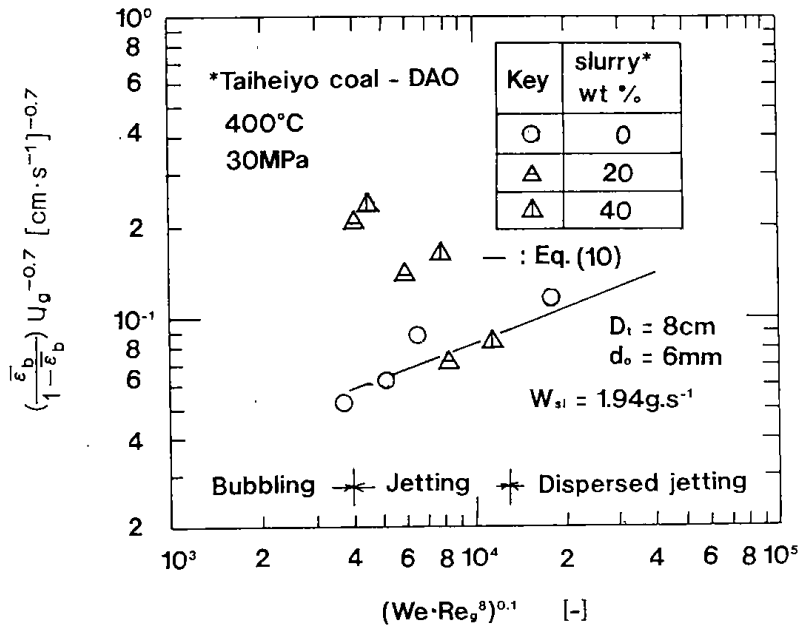


Fig. 9 Correlation of $(\epsilon_g / (1 - \epsilon_g)) \cdot u_g^{-0.7}$ with $(We \cdot Re_g^8)^{0.1}$

Fig. 9 は Eq.(10) の関係を用いて 0.1ton/day プラントにおける石炭液化条件下のデータについて整理したものである。図より本結果のほとんどは、Jetting 範囲内であることがわかる。また、図中の実線は Eq.(10) からの計算値であるが、液相の蒸発については考慮していない。DAO ならびに $(We \cdot Re_g^8)^{0.1} > 8000$ の石炭スラリーに関しては実測値と合致している。しかし、 $(We \cdot Re_g^8)^{0.1} < 8000$ のスラリーのガスホールドアップは、全体の傾向からはずれて大きな値になっている。ガスホールドアップが実際の値より大きく現れる原因としては、Eq.(5) からわかるように、気液混相密度が実際の値に比べて小さいか、気相密度が大きい場合、または両者が共に生ずる場合である。また、石炭液化反応器のように気液固同時吹き込み操作では、粒子濃度が高い場合、噴流の粒子層内吹抜け⁹⁾により反応器底部では、気泡は器中心部に集中しやすく、高さ方向に気泡径、気泡頻度の分布を生ずる。一方、差圧測定法は液相中の 2 本のパージ管近傍の気泡径、気泡頻度があまり変わらなければ、平均ガスホールドアップの測定法として有効であるが、そうでない場合は測定値に大きな誤差を持ち込むことになる。したがって今後、圧力検知管の寸法、形状および配置と、ガスホールドアップに及ぼす液相成分の蒸発について検討する必要があることがわかった。なお、 We 、 Re_g を計算するにあたり気相、液相密度は実測値を、表面張力は文献値¹⁾を用いた。また、ガスの粘度は水素粘度につ

いての文献値¹²⁾からの外挿値を用いた。

結 言

0.1ton/day 石炭液化反応器のガスホールドアップを測定し、以下の結果を得た。

- 1) ガス密度は温度の増加とともに増加し、ガス流速の増加とともに減少した。また、ガス流速が $2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上になると、温度に依らず一定になった。液密度は温度の増加とともに減少し、スラリー濃度の増加とともに増加した。
- 2) 液相にクレオソート油、脱晶アントラセン油を用いた場合のガスホールドアップは、温度が変化した場合もガス流速のみの関係で整理された。また、液相が石炭スラリーの場合のガスホールドアップは、液化反応器のコールドモデルの結果から予測された値に比べてかなり大きく、今後、圧力検出管の配置やガスホールドアップに影響を及ぼす液相成分の蒸発等について検討する必要があることがわかった。

Nomenclature

D_t	= reactor diameter	[cm]
d_o	= hole or nozzle diameter	[mm]
g	= gravitational acceleration	$[\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}]$
g_c	= gravitational conversion factor	$[\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}]$
h	= axial distance between pressure detect-	

	ing pipes	[cm]
p	=system pressure	[MPa]
Re_g	=Reynolds number ($d_o u_o \rho_g / \mu_g$)	[-]
u_g	=superficial gas velocity under experimental condition	[cm·s ⁻¹]
u_o	=gas velocity through nozzle under experimental condition	[m·s ⁻¹]
We	=Weber number ($u_o^2 d_o / \sigma$)	[-]
W_{s1}	=mass flow rate of slurry	[kg·s ⁻¹]
Δp	=pressure difference between pressure detecting pipes	[kg·cm ⁻²]
ϵ_g	=gas holdup	[-]
μ_g	=viscosity of gas phase	[mPa·s]
$\bar{\rho}$	=density of gas and liquid mixed phase	[kg·m ⁻³]
ρ_g	=density of gas phase	[kg·m ⁻³]
ρ_{s1}	=density of liquid phase	[kg·m ⁻³]
σ	=surface tension	[mN·m ⁻¹]

202, Fukuoka (1987)

- 9) Nishikawa, M., K. Kosaka and K. Hashimoto: Proceedings of 2nd PACHEC, Denver, USA, 1389 (1977)
- 10) Takeshita, M., M. Takayasu, M. Fukuyama, N. Sakai, S. Ueda, H. Yoshida, K. Yokoyama and T. Hayashi: Int. Conference on Coal Science, Proceedings Volume II, p. 859, Tokyo (1989)
- 11) Tarmy, B., M. Chang, C. Conlaloglou and P. Ponzi: Chem. Eng. Oct., 18 (1984)
- 12) The Japan Society of Mechanical Engineers: "Ryutai no Netu-Butusei-syu", p. 95, 101, Meizen, Tokyo (1983)
- 13) Tsutsumi, A and K. Yoshida: World Congress III of Chem. Eng., P. 565, Tokyo (1986)

Literature cited

- 1) Hwang, S. C., C. Tsonopoulos, J. R. Cunningham and G. M. Wilson: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, 127 (1982)
- 2) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **11**, 432 (1985)
- 3) *ibid*: *idem*, **12**, 107 (1986)
- 4) Idogawa, K., K. Ikeda and T. Fukuda: Reports of The Gov. Ind. Dev. Lab., Hokkaido, No. 44, 33 (1987)
- 5) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka: Chem. Eng. Comm., **59**, 201 (1987)
- 6) Lee, K. K., R. W. Hawkins, H. Narita, Y. Maekawa and A. Hardin: Int. Conference on coal Science, Proceedings Volume II, p. 863, Tokyo (1989)
- 7) Mochida, N. "Direct Coal Liquefaction", Presented at Chemical Plant Engineering Conference, Tokyo (1985)
- 8) Narita, H., Y. Hasegawa, S. Ueda, T. Kotanigawa, R. Yoshida, S. Yokoyama, M. Yamamoto, T. Yoshida, T. Fukuda, K. Idogawa, T. Hirama, S. Suzuki and Y. Maekawa: Coal Science Congress 24, p.

Abstract

Gas Holdup in the Coal Liquefaction Reactor of 0.1ton/day Bench Scale Unit

Kiyoshi Idogawa, Hideo Narita*, Hiroshi Nagaishi
Tuyoshi Kotanigawa, Ryoichi Yoshida, Takashi Fukuda
Tadashi Yoshida, Shinichi Yokoyama, Mituyoshi Yamamoto
Akiyoshi Sasaki, Toshimasa Hirama, Shigeru Ueda*
and Yosuke Maekawa

Key Words: Gas Holdup, Coal Liquefaction Reactor, Density of Gas, Density of Liquid, Differential Pressure Method

Gas holdup in the coal liquefaction reactor of 0.1 ton/day bench scale unit was measured by the differential pressure method.

The density of gas increased with the temperature rise. The Density of liquid phase decreased with the temperature rise, and it increased with the increase in the concentration of Taiheiyo coal-DAO slurry.

When the liquid phase was creosote oil or anthracene oil, the gas holdup was independent of temperature and it was only related with gas velocity. The gas holdup in the Taiheiyo coal-DAO slurry-H₂ system was very large compared with those in the other systems under a gas velocity below 1cm s⁻¹. It was found that it is necessary to examine the arrangement and dimension of pressure detecting pipes, taking consideration of vaporization of the liquid components.

* New Energy and Industrial Technology Development Organization 1-1-3 Higashiikebukuro,
Toshima-ku Tokyo 170

熱油処理による泥炭の脱水とカロリーアップ方法

田崎米四郎, 細田 英雄, 弓山 翠, 本間 専治
北野 邦尋, 千葉 繁生, 武田 詔平, 富田 稔
河端 淳一, 鈴木 智

1. はじめに

北海道には未利用の泥炭が多量に賦存している。この泥炭は、灰分と硫黄分の少ないクリーンなエネルギー源として利用出来る可能性がある。しかし、採掘時の含有水分が約90%にも達するため、このままでは使用出来ず、低コストで脱水・乾燥を行いカロリーアップを図ることが最大の課題となる。一方、廃食用油はホテル、学校、給食センター、大手食堂等から排出され、札幌市内だけで約200 t/月になる。この廃食用油は、主に石鹼の原料として使用されているが、輸入植物油の進出や合成洗剤の伸び、さらには輸送費の値上がりによってその処理に苦慮している現状である。この廃油は、価格が約25~27円/kgでA重油よりも安く、発熱量は9,300 kcal/kgでA重油の10,500 kcal/kgに近い。さらに、硫黄などの公害源になる物質や悪臭源が含まれていないため、クリーンなエネルギー源として使用出来る可能性がある。

従来、泥炭の脱水・乾燥法には天日乾燥法と機械的脱水法等がある。天日乾燥は長時間と広い場所を必要とし、一方、機械的脱水法は、泥炭に含まれるコロイド状の水分を除去することが難しいため、約50%が脱水限界といわれている。

著者らは、先に小規模かつ簡単なプロセスで泥炭のエネルギー化を図る方法について検討を行った¹⁾。この方法では、まず泥炭の脱水にスクリー

プレスと水蒸気加熱を組み合わせ、一工程で含有水分を50%以下に低減する。この脱水された泥炭に廃食用油を吸収させて、発熱量の高い泥炭と油の混合燃料を作り、これを流動層燃焼、あるいはガス化発電などの原料として利用する²⁾。しかし、この方法では脱水と油の吸収を別々の工程で行わなければならない。

著者らは、採掘したままの泥炭を温度100°C以上の廃食用油と接触させ、泥炭の脱水・乾燥・油の吸収の三工程を一工程で行いカロリーアップする新しい方法について検討した。ここではその結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

泥炭試料には、前報¹⁾と同様に石狩地方産のものを使用した。初期含有水分が88%の泥炭を型枠に詰めて蓋を手で押し付けて所定の大きさに成形した。泥炭は繊維質であるが泥状の水分が混入しているので、ハンドリングの間に型がくずれない程度に成形することが出来た。試料油には、廃食用油を再生したものを使用した。乾燥した泥炭の分析値をTable 1に、廃食用油の性状をTable 2に示す。廃食用油の引火点は286°C (A重油は76°C) と高いので、高温加熱が可能である。

Table 1 Proximate and ultimate analyses of peat

Proximate analysis [wt%] Method JIS M 8812						
Moisture	Ash	Volatile matter		Fixed carbon		
5.3	8.5	58.5		27.7		
Ultimate analysis [wt%]						
C	H	O	N	S	Dry ash	Total
50.1	5.1	32.0	1.2	0.2	9.0	97.6
High heating value [kcal/kg]				4,830		

Table 2 Properties of waste oil

Term	Value	Method
Flash point [°C]	286	JIS K 2265
Pour point [°C]	- 0.5	JIS K 2269
Kinematic viscosity [50°C cSt]	34.1	JIS K 2283
Moisture [%]	0.24	JIS K 2270
Carbon residue [%]	1.10	JIS K 2270
Sulfur [%]	0.02	JIS K 2541
Nitrogen [%]	<0.01	JIS K 2609
High heating value [kcal/kg]	9,330	JIS M 8814

2.2 実験装置および方法

実験に用いた装置の概略をFig. 1に示す。縦300 mm, 横幅200 mm, 深さ100 mmのステンレス製の油槽に廃食用油を4 l 入れて下部からガスこんろによって加熱し, 油の温度を安全性の観点から180~200°Cの範囲に調節した。この熱油中へ, 含有水分88%の成形した泥炭を直接投入した。一定時間毎に泥炭を取り出し, 水分および発熱量を石炭の工業分析方法に準拠して測定した。

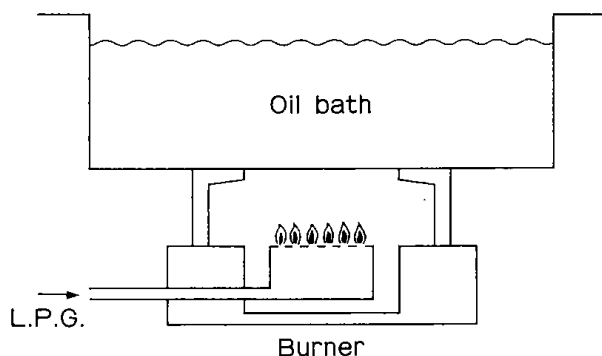


Fig. 1 Experimental equipment

3. 結果と考察

含有水分88%の泥炭を30 mm立方, 40 mm立方, および50 mm立方に成形して, 180~200°Cに熱した廃食用油中に投入して熱処理し, 水分を測定した。その結果をFig. 2に示す。50 mm立方以下の大きさのものは, 10分以内で20%以下に脱水されていることがわかる。このことから, 機械的脱水法では難しいとされるコロイド状水分も速やかに脱水されるものと思われる。

熱油処理による泥炭の発熱量と時間との関係をFig. 3に示す。泥炭の脱水が進行すると乾燥された部分に熱油が吸収するので, 時間の経過とともに発熱量が上昇する。大きさが50 mm立方以下のものは10分間で6000 kcal/kg以上の値となる。Figs.

2, 3の結果より, 熱油処理法では泥炭が急速に脱水・乾燥され, 同時に油を吸収して発熱量を向上させていることがわかる。また, 泥炭試料のサイズが大きくなるにつれて脱水率や発熱量の向上に時間を要することがわかる。大きさが50 mm立方の泥炭を10分間熱油処理したものの断面を調べてみると, 中心部が脱水されておらず, その部分は油分も吸収されていないことがわかった。このことから熱油処理法においては, 泥炭試料を厚くすることは脱水を困難にすることがわかる。そこで, 泥炭試料の厚みを10 mmに成形し, 熱油処理実験を行った。その結果をFigs. 2, 3に点線で示す。厚みが10 mmのものは5分以内に脱水され発熱量が向上した。

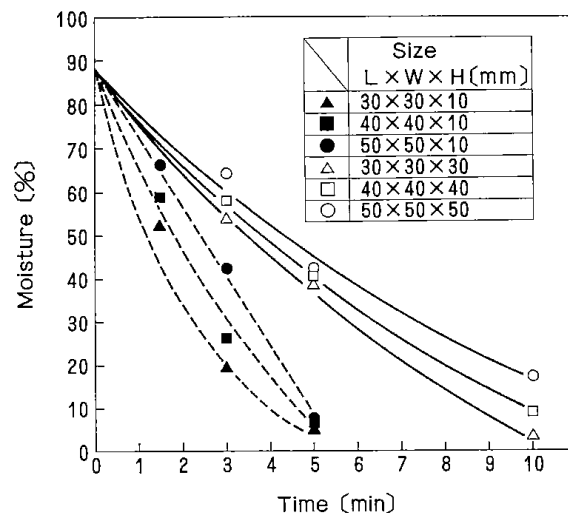


Fig. 2 Variation of moisture with time

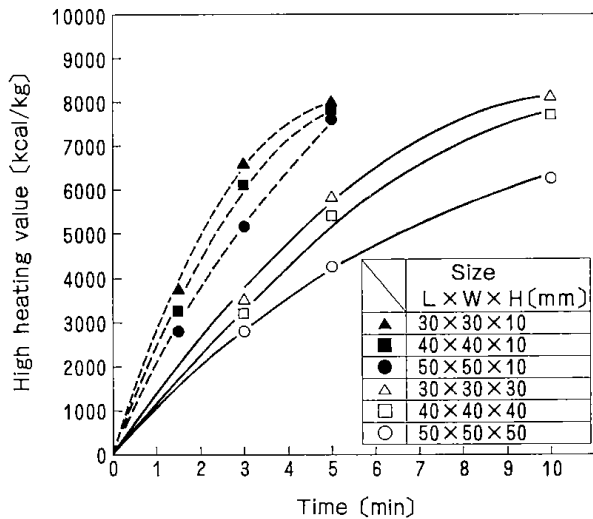


Fig. 3 Variation of high heating value with time

熱油処理法による脱水・乾燥方法と電気炉で加熱乾燥した場合の、泥炭の水分と時間との関係を Fig. 4 に示す。試料は、縦60 mm、横幅60 mm、高さ30 mmに成形したものを用いた。電気炉による乾燥は200°Cで、熱油処理の場合は180~200°Cで行った。自然通気による電気炉乾燥では、水分を約7%に減少させるのに4時間要したのに対し、熱油処理法では15分で脱水された。

熱油処理法で脱水、乾燥された泥炭は泥炭繊維質がもろく、粉碎しやすく、油分を吸収しているため粉碎に際して粉塵が飛散しない。また、袋詰めにして保管することが出来、油が脱着して袋に貯ることはない。さらに、泥炭の水分は水蒸気として放出されるので特別な排水処理を必要としない利点がある。

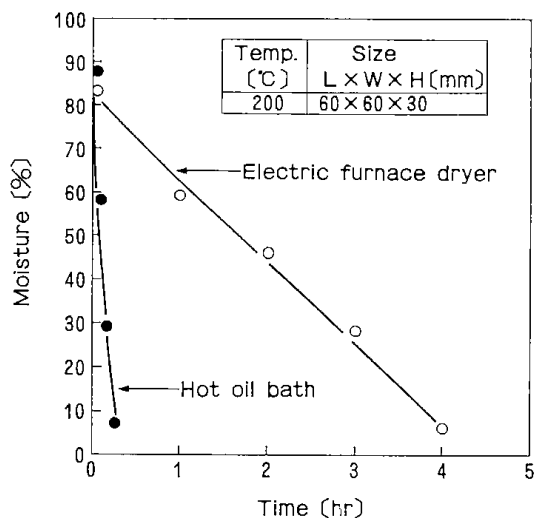


Fig. 4 Comparison with the present method and electric furnace dryer

Fig. 5に熱油処理した泥炭の水分と発熱量の関係を示す。泥炭試料の大きさに関係なく水分の低下と共に発熱量が増加した。図中に泥炭を乾燥した場合の発熱量を併せて示す。この値との差が油分の吸収によりカロリーアップされた発熱量となる。

このように熱油処理によって得られる含油泥炭は、ガス化原料やボイラー燃料に適しており、石炭のガス化炉や燃焼炉でも利用できると考えられる。この場合、熱油処理のための熱源として、ガス化ガスや燃焼排ガスの顕熱を利用することができる。

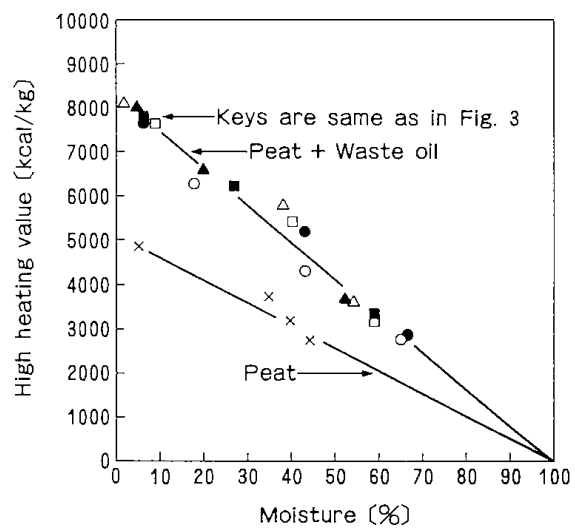


Fig. 5 Relation between moisture and high heating value

以上の結果から、未利用資源である泥炭と産業廃棄物である廃食用油を用いて、有効なエネルギー源として利用する方法を開発することが出来た。

4. まとめ

30~50 mm立方に成形した水分88%の泥炭を180~200°Cに加熱した廃食用油中に投入し、水分と発熱量の変化を測定した。その結果、次の知見が得られた。

1) 泥炭の熱油処理により、短時間で脱水、乾燥および油の吸収によるカロリーアップを一工程で行うことが出来る。

2) 熱油処理した含油泥炭は、繊維質がもろく粉碎しやすい。また、粉碎に際して粉塵が少なく、飛散性が低下するので、工場内部および周辺的环境に悪影響を与えない。

3) 熱油処理では、泥炭の水分が水蒸気となり放出されるので、特別な排水処理を必要としない。

4) 廃食用油は泥炭に吸収されているので、ハンドリング性が良く、袋詰めにして保管することが出来る。

これらの結果から、泥炭を加熱した油と接触させて、脱水・乾燥および油の吸収による発熱量の増加を同時に行い、燃焼・ガス化に適した燃料や原料を製造する新しい方法を開発した。

参考文献

- 1) 北海道工業開発試験所報告，第49号，(1990)
- 2) 細田英雄；北海道工業開発試験所報告，第50号，p. 70～77, (1990)

A New Method for Dewatering and Improvement in Heating Value of Peat by Heated Oil Treatment

Yoneshiro Tazaki, Hideo Hosoda, Midori Yumiyama, Senji Honma,
Kunihiro Kitano, Shigeo Chiba, Shohei Takeda, Minoru Tomita,
Junichi Kawabata and Satoru Suzuki

A new method has been developed to utilize peat for combustion and gasification. Thirty -50 mm cube peat which had 88% moisture was adopted as samples. The peat samples were immersed in heated oil. This provides a means of increasing in heating values of peat by reason of desiccation and absorption of oil. Experiments were carried out by measuring the change of moisture and heating value of samples.

The advantages of this method are as follows ;

1. The several steps of treatment, such as dewatering, desiccation and absorption of oil, are achieved by one simple operation.
2. No waste water treatment process is required.
3. The treated peat is suited for combustion and gasification because of high heating value, good grindability and easy handling.

2 段接触分解によるポリエチレン廃棄物の油化

齊藤喜代志

1. はじめに

プラスチック類は、あらゆる所で使用されており、現在では欠かすことのできない材料となっている。従って生産量も多く、我が国における平成元年度のプラスチック類の生産量は、1,200万tであり、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレンの順である。このうち熱可塑性樹脂が全体の70%を占めており、またこの中、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系プラスチックが約40%を占めている。従って、廃棄されるプラスチックの中でポリオレフィン系が最も多い。廃プラスチック類の大部分は埋め立て処理や放置されているのが現状であり、廃棄量の増大に伴い、埋め立て場所の確保が困難な状況になって来ている。原油のほとんどを輸入に依存している我が国では、資源の有効利用と公害防止の観点から再資源化が強く望まれている。

現在、使用済みのプラスチック類の処理には、埋め立て、再生加工、焼却、ガス化、油化などがあるが、本研究は用途の多様性を考え、油化技術を取り上げ、検討したものである。

油化装置の研究開発は、昭和40年代後半に盛んに行われたが、当時の方法は、熱のみによる分解であり、製品は常温でワックス状で悪臭があり、また反応器中にカーボン生成トラブルなどの問題があり、その後の進展は見られなかった。

その後、ポリエチレンの熱分解については、少量の試料を用いて熱分解機構・分解速度¹⁾²⁾³⁾などを知る基礎研究が行われ、近年、再資源化の観点から槽型反応器を用い比較的多量のポリエチレンを熱分解し、生成物の組成、分解速度などを検討した報告がなされた⁴⁾⁵⁾。

しかし、上述した場合と同様にポリエチレンを熱分解のみで油化する場合には、生成油が重質で

あること及び槽壁へのカーボン付着によるトラブルを避けることができなかった。

本研究は、ポリエチレンから高品質の燃料油を高収率に得ることを目的に行ったものであり、その結果天然ゼオライトを触媒として用いる新しい方法を開発した。この方法ではカーボントラブルも発生しなかった。本研究に用いた装置はベンチスケール規模の2段接触分解装置を新たに考案したものであり、処理量、生成物特性、分解反応挙動、触媒効果を検討し、反応機構を明らかにするとともに、実装置設計のための基礎データを取得した。さらに、本装置の熱バランス、オフガスの熱源としての利用法についても検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 一般性状

市販されている高密度ポリエチレン(以下PEとする)を試料として使用した。これは粒径3.5mm ϕ \times 2.0mmのペレット状のもので、密度は0.965g/cc、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による重量平均分子量(\bar{M}_w)は55300、灰分は0.03%、残留炭素は0.06、総発熱量は11045cal/g、元素比C:Hは85.5:14.5の一般雑貨用の原料である。

2.1.2 PEの熱特性

PEの温度に対する熱的挙動を知るために、北開試と真空理工(株)で共同開発した熱量天秤(TG-CSC)^{6,7)}を用いて熱分析を行った。この装置では熱重量曲線、昇温に要する時間曲線及びサンプルの温度曲線が同時に記録出来る。測定結果を図1に示したが、昇温に要する時間曲線から比熱、融解熱量、分解熱量、気化熱量を算出することが出来る。PEの融解は90°Cから始まり、135°Cでピークとなり、150°Cで終了している。分解・気化は420°Cから開始し、470°Cでピークとなり、505°Cで終了している。分解・気化による重量減少割合の温度

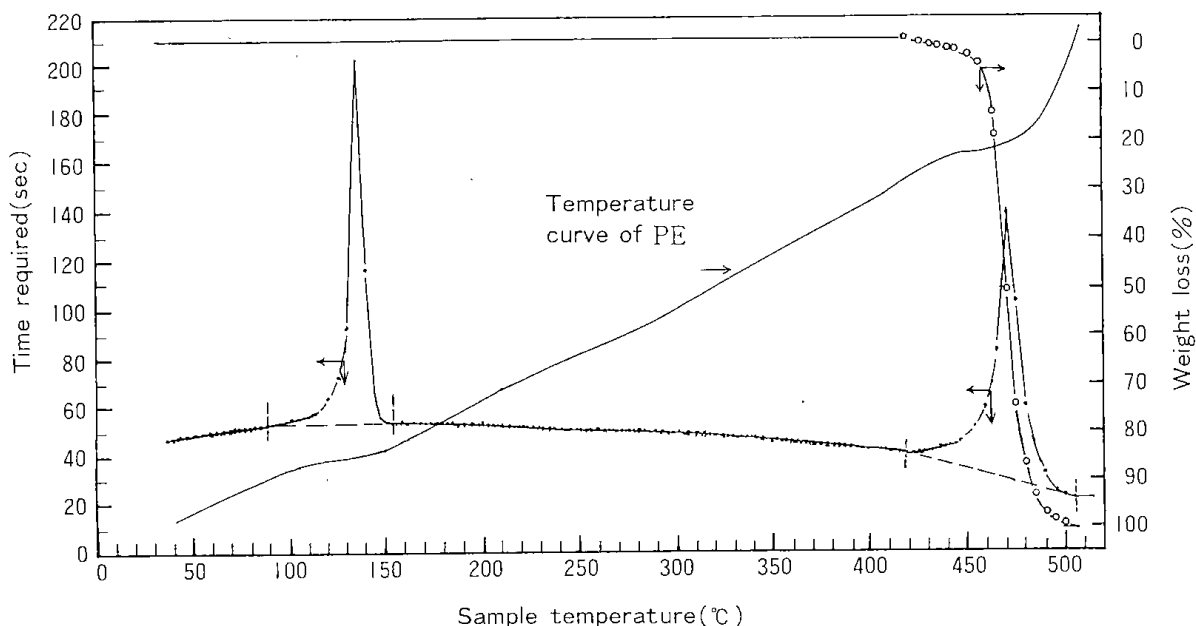


Fig. 1 Thermogravimetry and conduction-type scanning calorimetry curves of polyethylene (PE) in N_2 stream
Bias voltage: $200\mu V$, Temperature step: $5.0^\circ C$, Flow rate of N_2 : 75ml/min

位置と分解・気化熱のピーク位置とは、よく一致している。またサンプルの温度曲線についてみると、融解、分解・気化などの領域では、熱エネルギーが潜熱として使用されるためサンプルの温度は一定値を示している。常温 ($40^\circ C$) から分解・気化までのエンタルピーは 414cal/g であった。この熱分析方法は、測定するサンプルと加熱温度の差を一定に保持するいわゆる熱伝導方式を用いているため、従来の強制等速昇温方式と異なり、サンプルが溶解等で吸熱したり、燃焼などで発熱する場合の熱挙動に追従出来、これによって熱特性が測定出来る訳である。

2.2 天然ゼオライト及び砂

触媒として使用した天然ゼオライトは長万部産で、構成鉱物は、クリノプチロライトとモルデナイトの混合物である。この組成成分を表1に示した。主要成分は、ケイ酸と酸化アルミニウムである。粒径を 3.0mm にして用いたが、その際のカサ比重は 0.76g/cc 、真比重は 2.19g/cc 、充填の空隙率は 0.59cc であった。触媒としての活性を高めるため、大気中 $500^\circ C$ で3時間焼成し、表面積を測定したところ $31.3\text{m}^2/\text{g}$ の値を示した。また比較のためシリカ砂を熱媒体として使用したが、シリカ砂の含有成分は、ケイ酸、酸化カルシウム、酸化アルミニウムであり、平均粒径は 0.23mm 、カサ比重

は 1.40g/cc 、真比重は 2.65g/cc 、充填の空隙率は 0.44cc/cc であった。

Table 1. Composition of natural zeolite

Component	(%)
SiO_2	62.9
AlO_2	8.2
Fe_2O_3	1.5
MgO	0.4
CaO	1.4
Na_2O	2.6
K_2O	1.8
H_2O	14.8
Loss	4.9
Total	98.5

2.3 分析

2.3.1 分解ガスの組成分析

生成した分解ガスの組成分析はガスクロマトグラフを使用し、 H_2 、 CH_4 の分析には充填剤にモレキュラーシーブ13X ($3\text{mm}\phi \times 1.5\text{m}$)、キャリアーガスにアルゴンを使用した。 C_2H_4 、 C_2H_6 の分析には充填剤にポラパックQ ($3\text{mm}\phi \times 2\text{m}$)、キャリアーガスにヘリウムを使用した。 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8

(ブテン類), C_4H_{10} (ブタン類) の C_4 成分, C_5H_{12} (ペンタン類) の分析には充填剤に VZ-7 (3 mmφ × 7 m), キャリヤースにヘリウムを使用した。分析温度, 流量, 検出器には, 40°C, 30ml/min, TCD である。

2.3.2 分解油の分子量分布及び組成分析

分解生成油の分子量分布及び組成分析には昇温ガスクロマトグラフを使用し, 定量した。測定したクロマトグラム例を図 2 の A), B) に示した。用いた充填剤は, OV-17% (3 mmφ × 3 m) 及び SE-52 (0.25mmφ × 30m) であり, キャリヤースにヘリウムを使用した。分析温度, 流量, 検出器は, それぞれ 40~320°C (分子量分布, 10°C/min) 及び 40~250°C (組成分析, 3°C/min), 30ml/min, FID である。

反応生成物中の各分子量成分の収率は標準 n-パラフィン (炭素数 5~43) を用いた検量線を用

いて算出し, 平均分子量は次式を用いて算出した。

$$\bar{M}_n = \sum Hi / \sum (Hi / Mi)$$

$$\bar{M}_w = \sum Hi Mi / \sum Hi$$

ここで \bar{M}_n , \bar{M}_w は数平均及び重量平均分子量, M_i は i 成分の分子量, H_i は図 2 の A) のピークの i 成分の面積を示す。また, 炭素数 7~12 の範囲の各成分の同定は, 標準物質として n-パラフィンと 1-オレフィンを用いた検量線で照合し, その他のピークは異性体として取り扱った。

2.3.3 その他の分析法

PE の平均分子量 (\bar{M}_w) の測定には高温 GPC を使用し, カラムは GMH6 (2ft × 2), 溶媒はオルソ・ジクロルベンゼン, 濃度は 0.2%, 測定温度は 130°C の条件を用いた。灰分は石油製品灰分試験方法, 総発熱量はボンブ熱量計, 密度は浮上式密度計, 沸点はエングラ蒸留装置, 原子比 C/H は元素分析計をそれぞれ使用した。

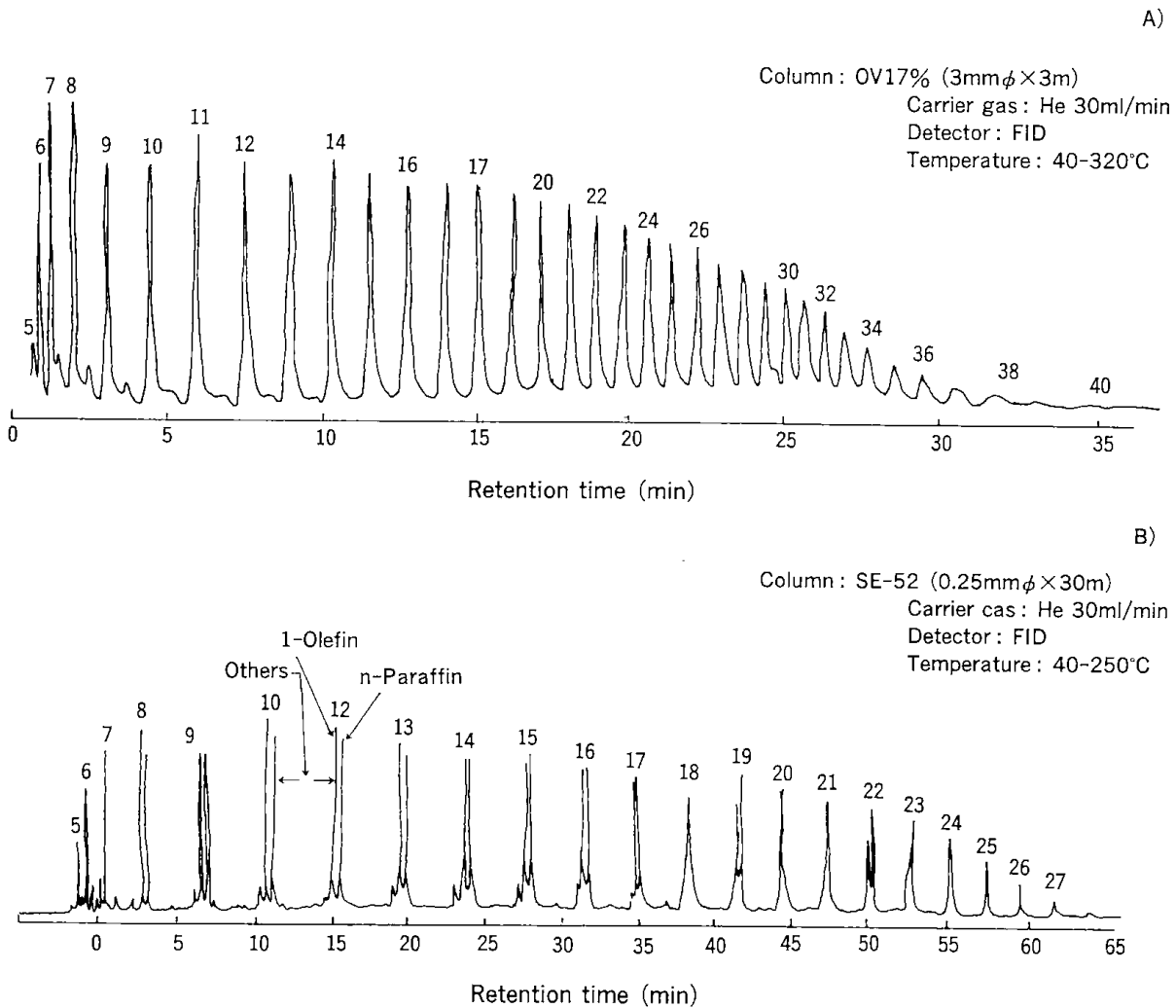


Fig. 2 Gas chromatograms of liquid products by thermal decomposition of PE

2.4 実験装置

軟鉄で製作した実験装置のフローシートを図3に示した。装置の構成は、ホッパ(24ℓ)、1次分解槽(内径40cm, 円筒長さ56cm, 70ℓ)、1次分解槽加熱バーナー、2次分解塔(内径30cm, 円筒長さ50cm, 35ℓ)、水冷却器及び生成油を定量する受液槽と分解ガスを定量するガスメーターから成っている。

1次分解槽には、天然ゼオライトを24kg(31.7ℓ)充填してある(以下触媒層とする)。この時の触媒層の高さは22cmであり、この部分が反応部となる。

層内の温度を均一にするために攪拌翼で1分間に20回転の早さで攪拌した。1次分解層の熱分解に要する熱源は、灯油の燃焼により供給し、バーナーの下部に砂を充填しこれを断熱層とし、熱損失を防止した。触媒層内の温度の測定位置の詳細を図4に示す。測定にはK熱電対を使用し、触媒層内の温度分布を極力小さくするように温度制御を試みた。この結果、層の中心から右側へ10cm, 深さ4cmの位置と中間部分の深さ11cmの位置の間の温度差は40°C以内であった。

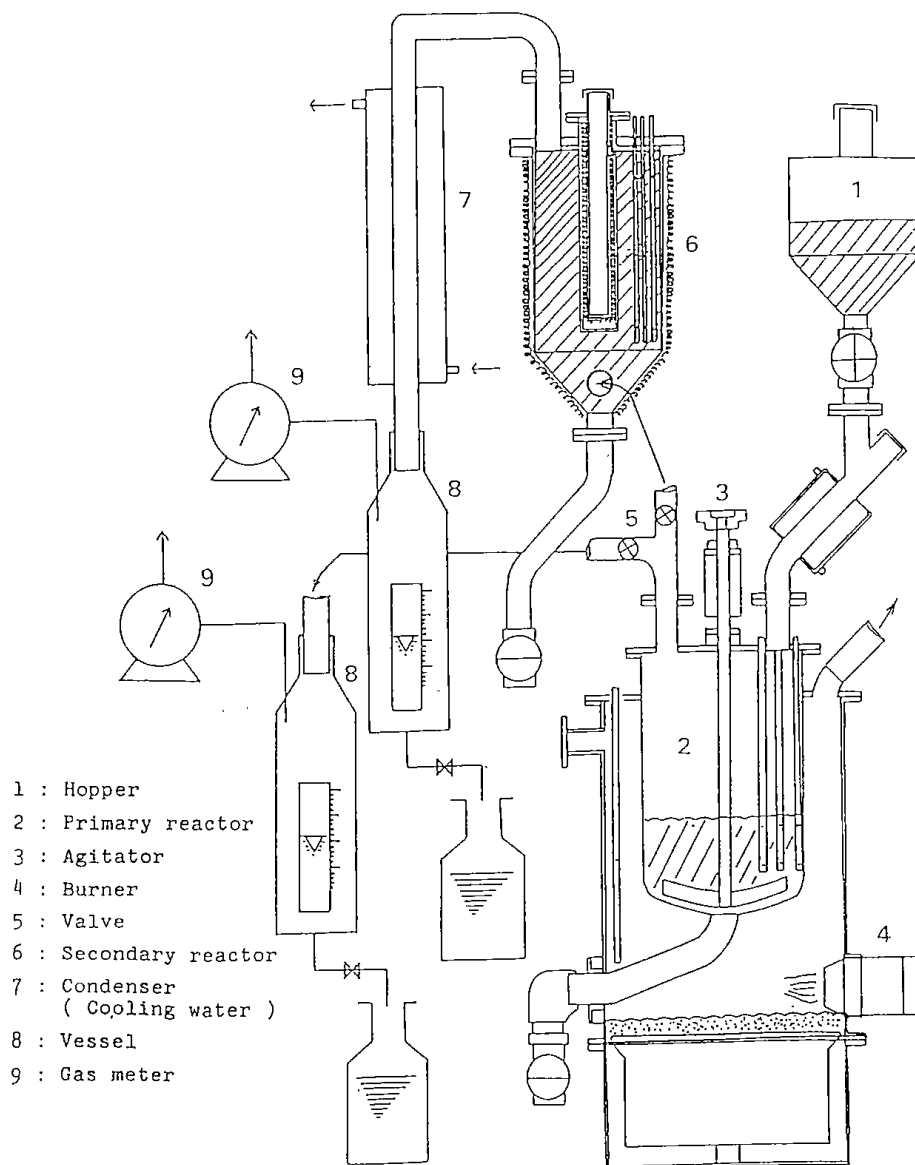


Fig. 3 Experimental apparatus of two stage catalytic decomposition for PE

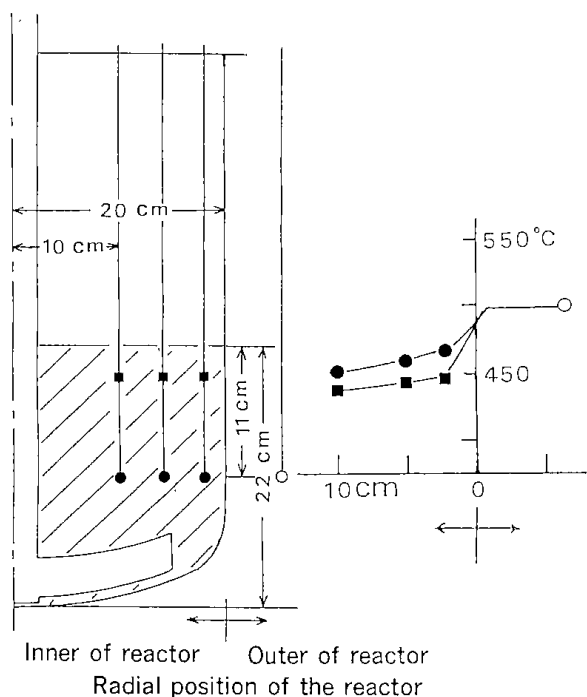


Fig. 4 Temperature distributions of primary reactor with the catalyst

一方、2次分解塔には、天然ゼオライトを26kg (35ℓ)充填してあり、外壁と中心部分を電気ヒーター(外壁：200V, 3.4KW, 中心部分：棒状ヒーター、径2cmφ、長さ46cm, 100V, 1.0KW)で加熱した。温度測定位置は、中心から右側へ6cmと12cmの部分に底面から4cm, 8cm, 25cm(中間), 45cmの位置に計8箇所K熱電対を設置した。2次分解塔の外壁と中心部の温度制御には、中間部分の深さ25cmの位置で行った。2次分解塔の温度設定は1次分解層と同じ温度にした。本実験範囲で、2次分解塔内に導入する1次分解槽からの蒸気状生成物は、底面から8cm以内の高さで設定温度に到達する。2次分解塔の軸方向、平面方向の温度差は±40°C以内で運転できた。

2.5 実験操作

1次分解槽、2次分解塔内の触媒層を大気中500°Cで3時間焼成して活性化させ、設定熱分解温度に制御する。

1次分解槽への試料の供給は固体のまま投入するため、触媒層内が既定の温度分布に保持できる投入時間間隔を各熱分解温度ごとに検討した。その結果、投入量は熱分解温度によって制限を受けるが、10分間隔ごとに投入できることが明らかになった。

まず1次分解槽と2次分解塔を同じ設定温度に

制御し、設定温度に達してから約1時間ほど空運転して安定化させる。PEは、予め秤量してホッパーに充填しておき、10分間隔ごとに手動で1次分解槽へ投入する。1次分解槽の触媒層は、設定した温度誤差範囲で運転され、低分子化された蒸気状生成物は、2次分解塔へ導かれる。ここで、蒸気状生成物は、2次分解塔を通過する過程で触媒層と再度接触し分解され、11°Cの水冷却器で冷却され、ガス生成物と生成油に分離する。ガス生成量は、乾式ガスメーターで定量してから、その一部を採集してガス組成を分析した。一方、炭素数C₅以上の生成油は、受液槽に貯えられ一定時間毎にレベル測定により生成量を計測した。また、バルブの切り替えにより、1次分解槽から生成したガス・生成油を抜き出しその性状を調べた。1次分解槽からの生成油は、常温(25°C)でワックス状に硬化するため、流出管や受液槽をリボンヒーターで70°C程度に加熱しながら操作する必要があった。

3. 実験結果と考察

3.1 1次分解槽における接触分解温度と処理量

1次分解槽では、天然ゼオライトと砂を熱媒体として使用し、触媒効果を比較するため、おのおのを槽内の39%(31.7ℓ, 層高22cm)を占める高さまで充填した。熱分解の設定温度ごとに、層内の温度差は、±40°C以内に調整しながら10分間隔でPEを投入して実験を行った。

図5は、熱分解温度とPEの処理量の関係を示したものである。天然ゼオライトを熱媒体として使用した場合、熱分解温度を430°Cから460°Cに上昇させると、PEの処理量は1.8から6.6kg/hrと約3.7倍ほど増加した。また砂単独を熱媒体として使用した場合の実験結果も同じく示したが、安定な操作には460°Cから初めて可能となり、PEの処理量も1.8kg/hrと低い値であった。従って、PEの熱分解反応に対して天然ゼオライトが明らかに作用を有していることが見いだされたことになる。

3.2 2次分解塔における接触分解の効果

2次分解塔には、天然ゼオライトを26.0kg充填し、1次分解槽と同じ温度に設定している。1次分解槽で熱分解して生成した蒸気状生成物を、2次分解塔に送入したところ、出口から常温で褐色の透明な液状油が得られ、2次分解塔で更に接触分解が進行していることが明かとなった。

3.3 1次分解槽, 2次分解塔の生成物及び残留物の接触分解温度と収率の関係

1次分解槽, 2次分解塔からの生成物及び残留物の収率の算出法は, ガス生成物 Y_G , 油分生成物 Y_L , 残留物 Y_R について次式によって計算した。

$$Y_G = \frac{(C_i H_i) V}{22.4} \frac{M_{C_i H_i}}{F} \frac{273}{273 + t_o}$$

$$Y_L = L/F \times 100$$

$$Y_R = R/F \times 100$$

ただし,

Y_G, Y_L, Y_R : ガス, 油分生成物及び残留物の原料に対する生成率 (wt%)

$C_i H_i$: 生成ガスの濃度 (Vol%)

V : 生成したガス量 (ℓ /hr)

$M_{C_i H_i}$: ガス生成物の分子量 (g/mol), 水素, $C_1 \sim C_5$

F : 原料の供給速度 (g/hr)

t_o : ガス量の測定温度 ($^{\circ}C$)

L : 油分生成物 (g/hr)

R : 1次分解槽, 2次分解塔の残留物 (g/hr)

Table 2. Typical experimental results of catalytic decomposition of PE in the primary and secondary reactors

Temp. ($^{\circ}C$)	430		440		450		460		460	
<i>Primary reactor</i>	N. Z		N. Z		N. Z		N. Z		Sand	
feed rate (kg/hr)	1.8		3.0		4.8		6.6		1.8	
Product yield	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%
oil	88.71		88.16		84.27		82.63		83.84	
$C_1 \sim C_5$										
CH ₄	0.34	8.2	0.35	8.1	0.62	12.6	0.98	15.1	0.86	15.0
C ₂ H ₄	0.35	4.9	0.56	7.4	1.15	13.4	1.46	12.8	2.03	20.3
C ₂ H ₆	0.87	11.3	1.23	15.2	1.33	14.5	1.86	14.9	1.73	16.1
C ₃ H ₆	1.28	11.8	1.31	11.6	1.57	12.2	2.10	12.3	2.18	14.5
C ₃ H ₈	0.99	8.7	1.03	8.7	1.15	8.5	1.88	10.5	1.20	7.6
C ₄ H ₈	2.11	14.6	1.98	13.1	2.01	11.7	2.28	10.0	1.78	8.9
C ₄ H ₁₀	0.93	6.2	0.81	5.2	0.57	3.2	0.97	4.1	0.58	2.8
C ₅ H ₁₂	1.86	10.0	1.67	8.6	1.37	6.2	1.55	5.3	1.75	6.8
H ₂	0.13	24.3	0.12	22.1	0.11	17.7	0.12	15.0	0.06	8.0
Residue	3.50		3.50		3.50		3.50		3.50	
Mass balance	101.07		100.72		97.65		99.29		99.51	
Temp. ($^{\circ}C$)	430		440		450		460		460	
<i>Secondary reactor</i>	N. Z		N. Z		N. Z		N. Z		N. Z	
feed rate (kg/hr)	1.8		3.0		4.8		6.6		1.8	
Product yield	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%	Wt%	Vol%
oil	80.42		79.12		75.16		70.71		67.61	
$C_1 \sim C_5$										
CH ₄	0.53	7.3	0.60	8.2	0.96	10.7	1.32	11.8	1.54	12.3
C ₂ H ₄	0.58	4.6	0.71	5.6	1.43	9.1	2.01	10.3	3.59	16.4
C ₂ H ₆	1.25	9.2	1.69	12.4	2.06	12.2	2.97	14.2	3.82	16.3
C ₃ H ₆	2.45	12.9	2.32	12.2	2.98	12.6	3.48	11.9	4.34	13.2
C ₃ H ₈	1.41	7.1	1.44	7.2	1.98	7.8	2.98	9.7	2.82	8.2
C ₄ H ₈	4.66	18.4	4.29	16.9	5.33	16.9	5.38	13.7	5.12	11.7
C ₄ H ₁₀	1.47	5.6	1.24	4.7	1.14	3.5	1.62	4.0	1.45	3.2
C ₅ H ₁₂	3.06	9.4	3.17	9.7	4.30	10.6	4.07	8.1	4.17	7.4
H ₂	0.23	25.5	0.21	23.1	0.19	16.6	0.23	16.6	0.18	11.3
Residue	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00	
Mass balance	101.06		99.79		100.48		99.77		99.64	

N. Z: Natural zeolite

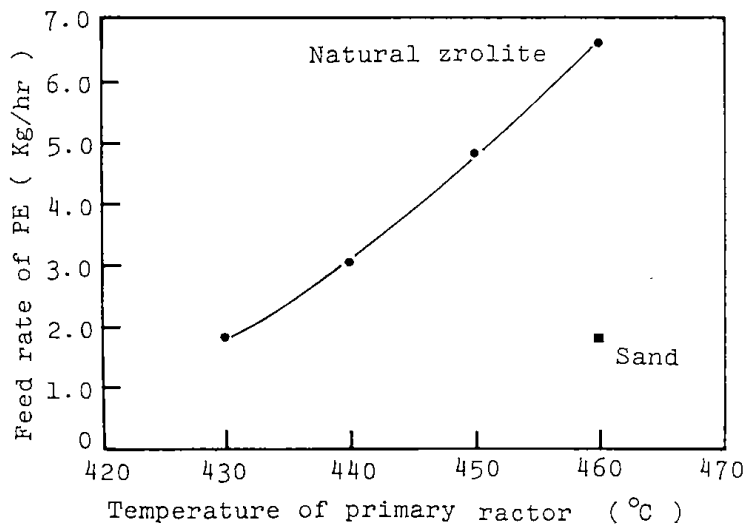


Fig. 5 Relationship between the feed rate of PE and the temperature of primary reactor for the catalytic decomposition of PE

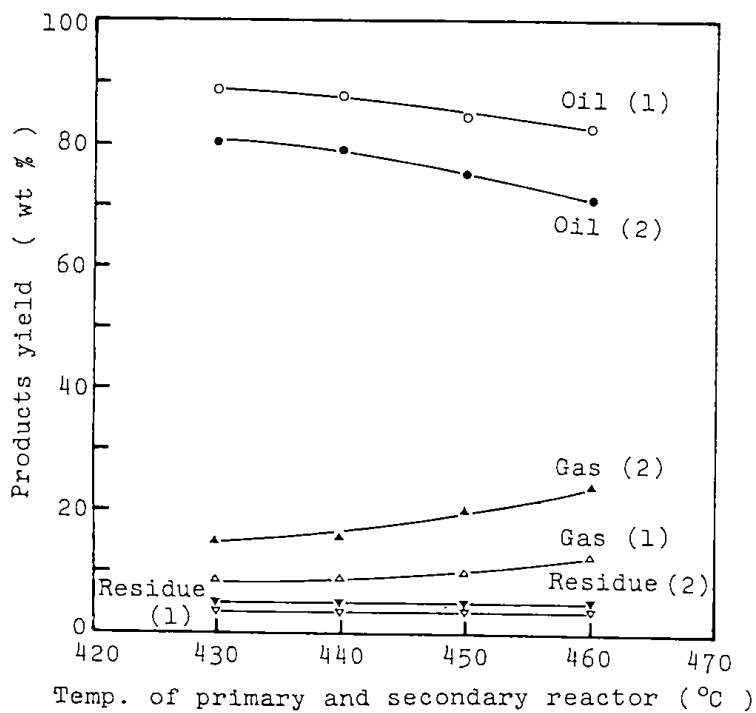


Fig. 6 Effect of reaction temperature on the products yield

- (1) Primary reactor, Natural zeolite
- (2) Secondary reactor, Natural zeolite

表2には、分解温度を430~460°Cの範囲で変化させ、それぞれの温度で分解可能なPEを供給した場合(1.8~6.6kg/hr)の実験で、1次分解槽及び2次分解塔におけるガス・油分生成物及び残留物の収率を示したものである。図6はこの結果を図示したものであり、ガス生成量はガス生成物の総量である。

1次接触分解温度430~460°Cで得られた生成物は、ガス生成物が8.9~13.2wt%、油分生成物が88.7~82.6wt%となり、温度が上昇しても生成物の収率にあまり変化が出ていない。残留物は使用した試料重量に対する残留量の重量より求めたが、1次分解槽の残留物は3.5wt%であった。

一方、1次接触分解によって生成した蒸気状生成物が同じ設定温度に制御している2次分解塔で、再度接触分解して得た生成物は、ガス生成物が15.6~24.1wt%、油分生成物が80.4~70.7wt%となり、1次接触分解の油分生成物の収率に比べて約

10wt%減少し、ガス化も進行していることが分かる。また分解温度の上昇によっても、ガス化が進行する結果が得られた。また2次分解塔の残留物は、1.5wt%であった。

また、実験データの精度を示すパラメータとして物質収支の値があるが、本実験では試料供給量に対するガス・油分生成物及び残留物の収率は、重量で99.7~101.1wt%の範囲にあり、大きな装置の割には精度が高いものと認められる。

3.3.1 分解ガスに及ぼす触媒効果

設定接触分解温度430~460°Cにおいて、表2に示した1次分解槽と2次分解塔から得たガス成分の分析値の結果を図7に示した。また各反応温度ごとに生成したガスの平均分子量を算出し図8に示した。生成ガスは水素及びC₁~C₅炭化水素の混合物であり、温度の上昇とともに炭化水素ガスが増加しており、これに対して水素の生成量はほぼ一定値生成する傾向を示している。

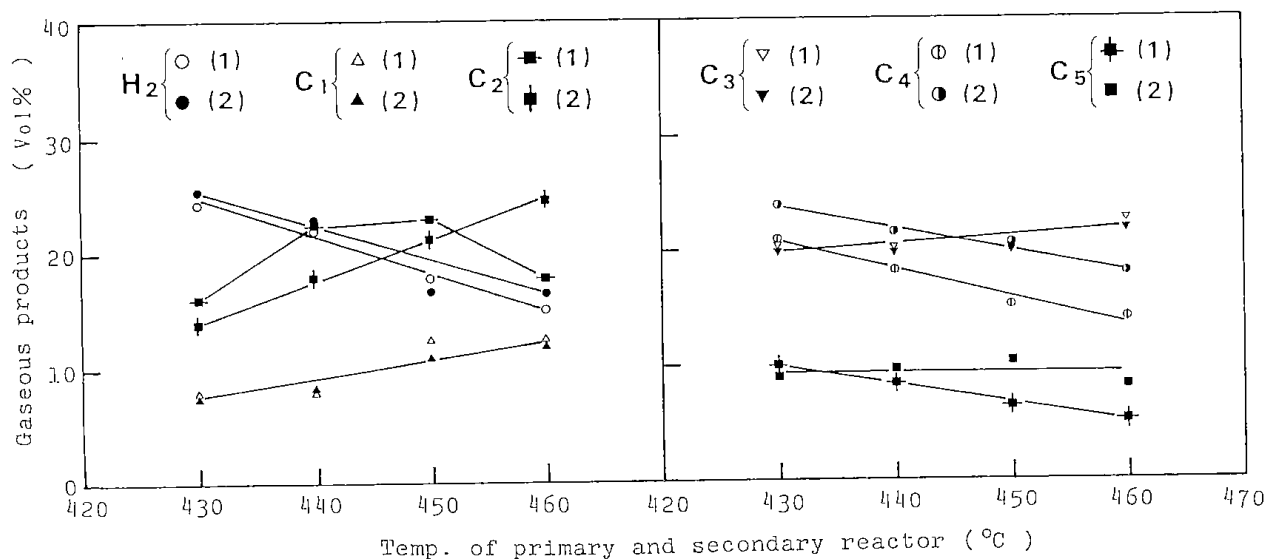


Fig. 7 The composition of gaseous products from catalytic decomposition by gas chromatography (1) Primary reactor (Natural zeolite) (2) Secondary reactor (Natural zeolite)

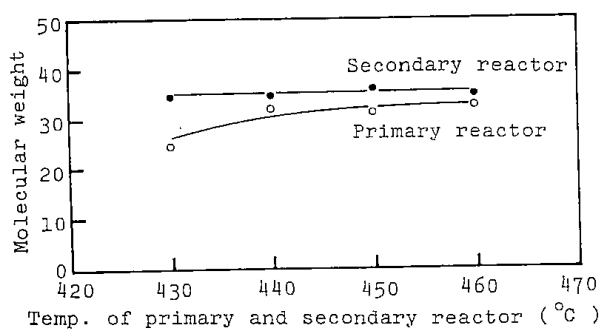


Fig. 8 Average molecular weight of gaseous products from catalytic decomposition of PE

また表2には、1次分解槽において460°Cの砂を熱媒体として用いた場合のガス生成状況を示したが、H₂の生成量が接触反応に比して小さな値を示しており、ゼオライトが脱水素と水素添加に関与していることを示唆している。図8に示した1次、2次接触分解によるガス生成物の平均分子量は、1次分解槽の430°Cを除いては1次、2次それぞれの反応温度に関係なくほぼ一定の値を示しており、エチレンとプロピレンガスの中間程度の低級炭化水素であった。

3.3.2 生成油に及ぼす触媒効果

接触分解温度430°Cと450°Cにおける1次分解槽と2次分解塔からの生成油の分子量分布を図9-Aに、また分解温度460°Cにおける1次分解槽での接触分解と熱分解の生成油の分子量分布、及びその2次接触分解生成油の分子量分布を図9-Bに示した。また1次、2次で接触分解して得た生成油の性状分析結果を表3に示した。

1次分解槽での接触分解生成油の分子量分布は、430°CでC₅~C₄₂、ピークがC₁₁、450°CでC₅~C₄₃、ピークがC₁₇、460°CでC₅~C₄₃、ピークがC₂₀と幅広い分布を示しており、分解温度が高くなるにつれ

て生成油の炭素数も大きい方へ移行した。それに伴って数平均分子量は206~246、重量平均分子量は257~301と大きくなり、常温では黄色でワックス状であった。これを加熱すると+65°Cで液状油となり、比重は分解温度が高くなるにつれて0.786~0.793と大きくなった。C₂₀まで占める割合は、63.6~49.8wt%となり、分解温度が高くなるにつれて小さくなった。総発熱量は、原料と同じカロリーを保持している。一方、2次分解塔で接触分解して得た生成油の分子量分布は、430°CでC₅~C₃₂、450°Cと460°CでC₅~C₃₄の分布を持ち、C₅とC₈にピークがあり、炭素数が大きくなるにつれて収率が小さくなる曲線を持った液状油となった。それに伴って平均分子量は、1次から生成した生成油の約1/2になり、分解温度によらずほぼ一定値を示した。また、液状油の比重(15°C)は、0.764~0.769、C₂₀まで占める割合は、91.6~93.5wt%となり、大きな違いがなかった。生成油の耐寒性は、+5.0°Cまで透明な褐色で液状を保持していた。総発熱量は、原料と同じカロリーを保持している。また硫黄分、灰分はほとんど含まれていない。

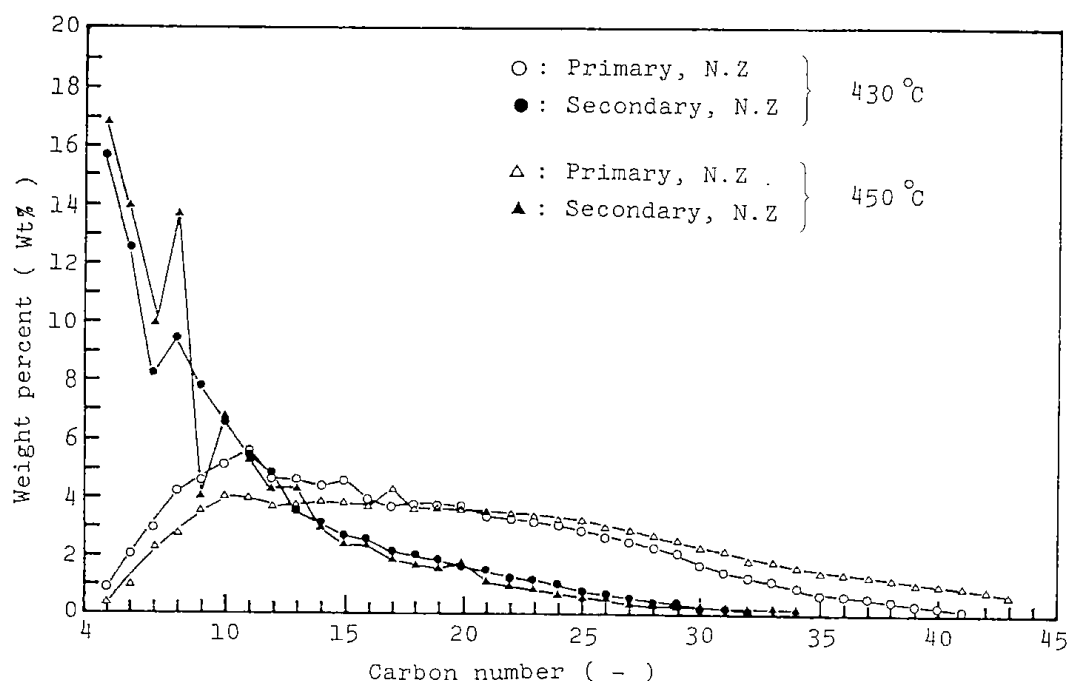


Fig. 9-A Molecular weight distributions of wax and oil products from catalytic decomposition of PE
N. Z.: Natural zeolite

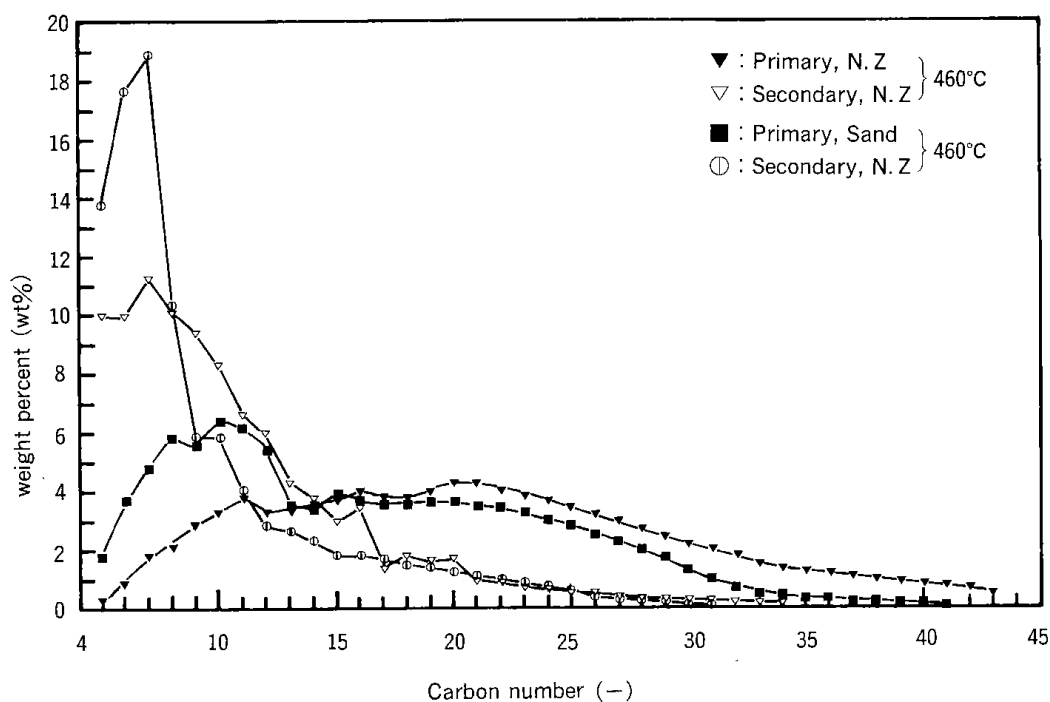


Fig. 9-B Molecular weight distributions of wax and oil products from catalytic and thermal decomposition of PE at 460°C
N. Z.: Natural zeolite

Table 3. Properties of wax and oil products from catalytic decomposition of PE
Primary reactor

Decomposition temperature (°C)	430	440	450	460
Specific weight (65°C)	0.786	0.788	0.790	0.793
Number average molecular weight (\bar{M}_n)	206.0	214.3	237.5	246.0
Weight average molecular weight (\bar{M}_w)	257.0	278.1	298.5	301.0
Higher calorific value (cal/g)	11030.0	11320.0	10940.0	10670.0
State (25°C)	wax	wax	wax	wax
Molecular weight distribution	C ₅ -C ₄₂	C ₅ -C ₄₃	C ₅ -C ₄₃	C ₅ -C ₄₃
Molecular weight distribution (wt%) (C ₅ -C ₂₀)	63.6	58.3	51.9	49.8

Secondary reactor

Decomposition temperature (°C)	430-430	440-440	450-450	460-460
Specific weight (15°C)	0.764	0.766	0.768	0.769
Number average molecular weight (\bar{M}_n)	122.0	121.0	119.3	128.0
Weight average molecular weight (\bar{M}_w)	153.0	151.0	149.1	156.0
Higher calorific value (cal/g)	11090.0	11590.0	11120.0	11310.0
State (5°C)	liquid	liquid	liquid	liquid
Molecular weight distribution	C ₅ -C ₃₂	C ₅ -C ₃₄	C ₅ -C ₃₄	C ₅ -C ₃₄
Molecular weight distribution (Wt%) (C ₅ -C ₂₀)	91.6	92.0	93.5	92.7

図9-Bには、1次、2次の分解温度460°Cにおける熱分解(処理量1.8kg/hr)と接触分解で得た生成油の分子量分布を比較した。1次分解槽で熱分解して得た生成油の分子量分布は、C₅~C₄₁の分布を持ち、C₅とC₈にピークがあり、接触分解で得た生成油の分子量分布に比較して低分子側に寄っているが、常温になるとワックス状であった。更に、1次分解槽で熱分解した蒸気状生成物が2次分解

塔で接触分解すると、生成油の分子量分布は、C₅~C₃₁の分布を持ち、C₅とC₈にピークがあり、炭素数が大きくなるにつれて収率が小さくなる曲線を持った液状油となった。このことから、1次分解槽で熱分解を行う処理量を加減すれば、生成した蒸気状生成物を2次分解塔の接触分解で、常温で液状を示す油にすることも出来ることが分かった。

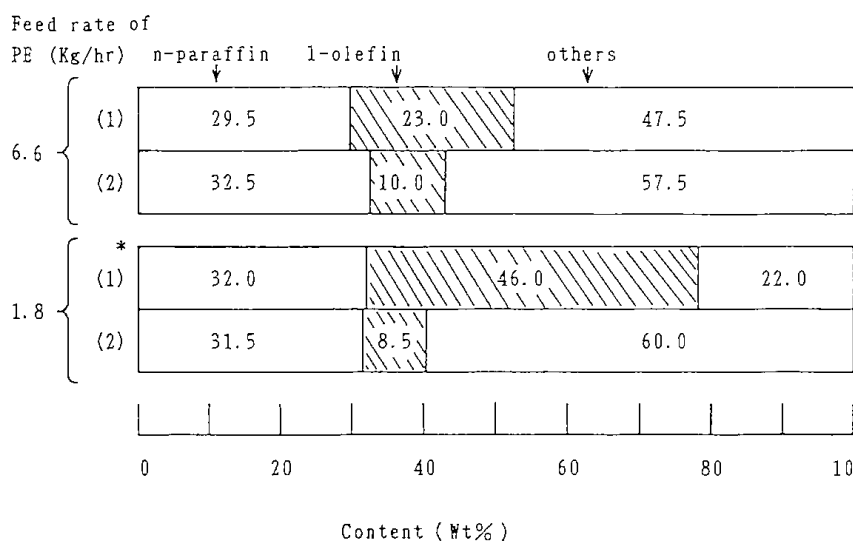


Fig. 10-A The composition of wax and oil products from catalytic and thermal decomposition of PE at 460°C

- (1) Primary reactor (Natural zeolite)
- (1)* Primary reactor (Sand)
- (2) Secondary reactor (Natural zeolite)

つぎに、触媒効果の生成油組成に対する影響を検討するために、1次分解槽、2次分解塔とで接触分解して得た生成油をガスクロマトグラムを用

いて組成分析し、その結果を図10-Aと図10-Bに示した。

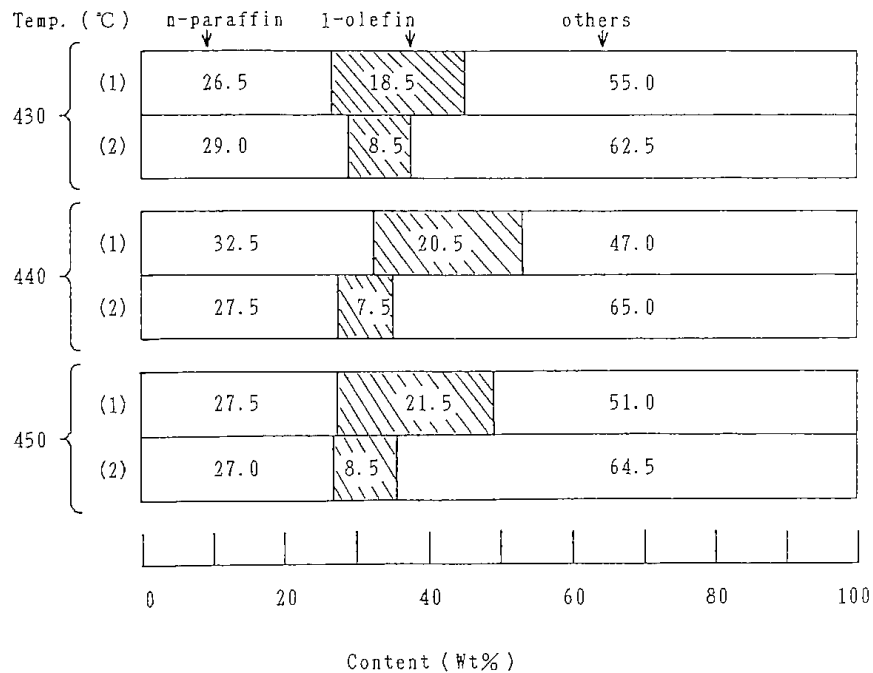


Fig. 10-B The composition of wax and oil products from catalytic decomposition of PE at various temperatures

- (1) Primary reactor (Natural zeolite)
- (2) Secondary reactor (Natural zeolite)

図10-Aから、1次の接触分解生成物中のオレフィン類が2次の接触分解反応によって異性化が進み、安定化していることが分かる。また、1次の接触分解と熱分解を比較すると、接触分解では同じくオレフィン濃度が1/2に減少し、触媒による異性化の推進が明確に認められる。異性体としては、イソパラフィン、ハイドロアロマティック、脂環化合物、アロマテックなどが考えられるが、それらの生成量などについて今後検討して行く計画である。図10-Bには、分解温度を430~450°Cの範囲で変化させ、その温度で分解可能な原料を供給し、反応温度による生成油の組成割合の変化を示した。本実験による分解温度と処理量の範囲では、反応生成物の組成は温度による影響は少なく、反応温度によって反応機構が影響を受けていないものと考えられる。従って温度の影響は反応速度の増加による処理量の増大という効果があった事になる。

更に、1次分解槽と2次分解塔で接触分解して得た生成油の性質を明らかにするため、分解温度

460°Cの場合における1次、及び2次の接触分解からの生成油をそのまま、及びガソリン、灯油、軽油などに分留して、それぞれの留分についてエンクラ蒸留曲線を測定し、図11に示した。

1次の接触分解から得た生成物はワックス状のものであったが、灯油留分から軽油留分まで分布しており、灯油留分以下の油分は23.0%含有されていた。また、2段の接触分解から得た液状油は、ガソリン留分から軽油留分まで分布しており、ガソリン留分以下の油分は40.0%、灯油以下の油分は66.0%であり、簡単な方法で留分カットを行うことにより燃料油として使用できると考えられる。

3.3 1次分解槽、2次分解塔の滞留時間

1次分解槽内の接触分解により、生成物が留出までの滞留時間は、試料供給開始時からガス・生成油が留出開始する迄の遅れ時間と考えられるので、この時間を実験的に求め、図12に示した。分解温度430~460°Cの滞留時間は44.5~32.0分であった。

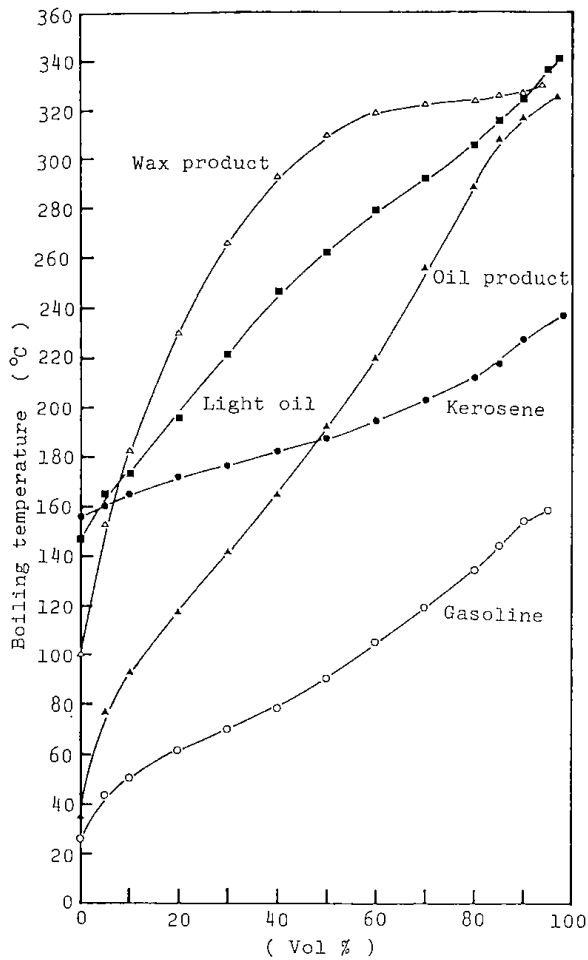


Fig. 11 The example of distillation curves of wax and oil products from catalytic decomposition of PE at 460°C

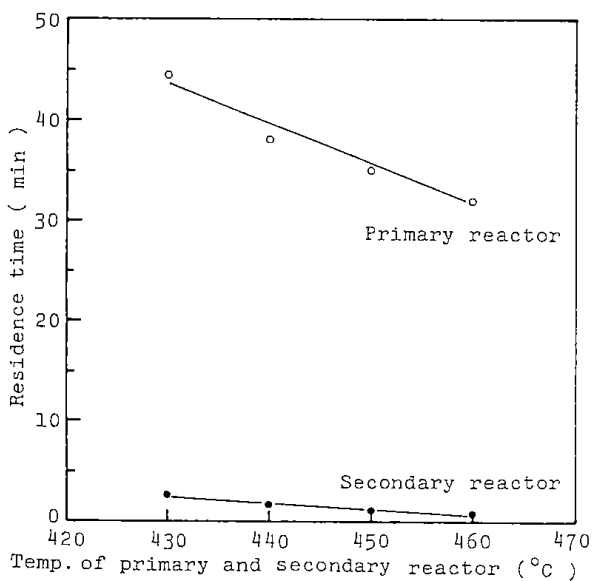


Fig. 12 Correlations of residence time of samples with the decomposition temperature for each reactor

また、2次分解塔の滞留時間 (min) は次式のように定義した。

$$\theta = \frac{\left(V_2 - \frac{W}{d} \right) \times 10^{-3}}{\frac{F}{M} \times \frac{22.4}{60} \times \frac{273+t}{273}}$$

ここで、

V_2 : 2次分解塔容積 (ml) 35,000

W : 充填した天然ゼオライトの重量 (g) 26,000

d : 充填した天然ゼオライトの真比重 (g/cc) 2.19

F : 試料の供給量 (g/min)

M : 1次分解槽から生成した蒸気状生成物(ガス・生成油)の平均分子量 (g/mol)

t : 分解温度 (°C)

その計算結果を図12に示した。2次分解塔温度 430~460°Cにおける滞留時間は2.55~0.76分となった。

つぎに、1次分解槽内に固体で投入したPE試料の状態を推察して見る。1次分解槽に充填している触媒層の空隙率から算出すると、触媒量の体積31.7ℓに対して18.7ℓの空間容積がある。接触分解中の試料の密度はほぼ0.875 g/ccと推察されるので、触媒層の空間容積に占める試料の割合は8.2~21.5%程度と算出される。従って分解されるプラスチックは触媒に附着した状態で、溶液の状態になっていないものと考えられる。

従来、プラスチックの熱分解による油化方法には、液相分解が多く採用されているが、分解液面のレベルの設定が難しく、かつカーボン発生による分解壁へのコーキングトラブルなどの問題点があることが報告されているが、本実験方法では上述のような状態で反応が進行しているため、コーキングトラブルもなくスムーズな操作が可能となったものと考えられる。

3.4 分解速度

本実験では、1次分解槽内の触媒層の温度誤差を±40°C以内に規程して運転し、図5に示した試料の供給量が各接触分解温度での最大供給量と考えられた。そのため、試料の反応率は、試料供給量に対する2次分解塔出口の生成物(ガス・生成油)量とすることが出来るので、不可逆1次反応と考え、次式により算出した。

$$NRU = K \cdot \frac{V}{F_1} = \ln \left(\frac{1}{1-x} \right)$$

ここで、

K : 反応速度定数 (hr⁻¹)

V : 1次分解槽の触媒層内に占める空間容積(18.7 ℓ)

F₁ : 試料の供給速度 (kg/hr)

X : 反応率

ただし、1次分解槽内の分解過程の見掛けの密度を0.875 g/ccとした。ln [1/(1-x)] と V/F₁ の関係を図13に示したが直線関係が得られている。この勾配からKを求めて図14にArrheniusプロットを示した。これより、活性化エネルギーを求めると、54.0 Kcal/molとなり、この値から本実験装置による2段階の接触分解は、反応律速であると考えられる。

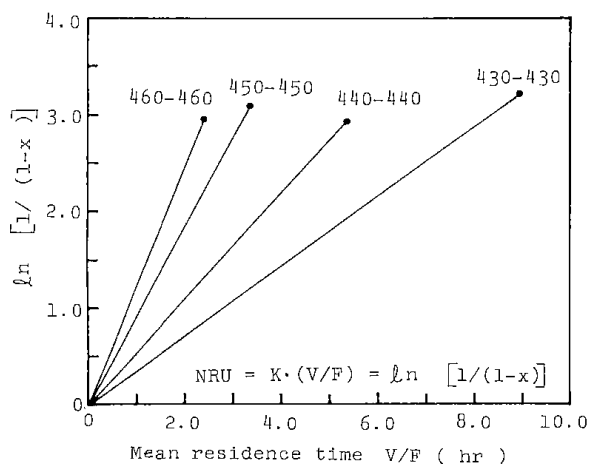


Fig. 13 Relation between ln [1/(1-x)] and V/F

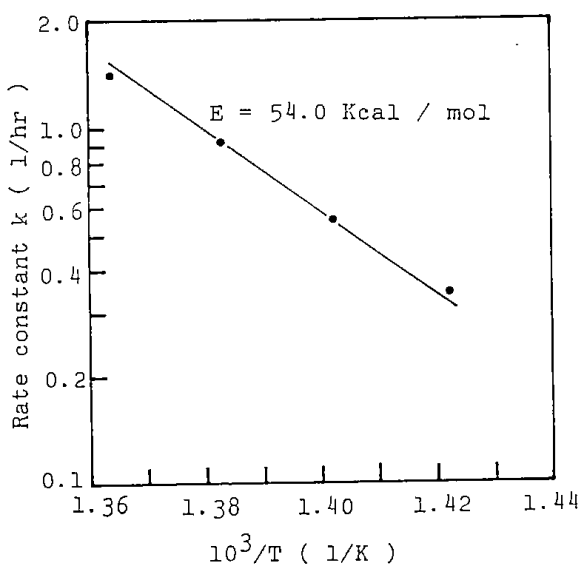


Fig. 14 Arrhenius plot of PE decomposition reaction

3.5 1次分解槽, 2次分解塔の熱収支

接触分解温度450°C, 試料処理量4.8kg/hrの場合における1次分解槽, 2次分解塔の熱収支を表4に示した。1次分解槽及び2次分解塔の加熱用熱源には、灯油及び電気ヒーターを使用した。

1次分解槽の入熱, 出熱は以下の通りに計算した。

入熱

- (1) 加熱燃料の発熱量(Kcal/hr) = 灯油の真発熱量(10400Kcal/kg) × 燃焼量(kg/hr)
- (2) 空気の顕熱 = 空気平均比熱(0.32Kcal/m³.°C) × 空気量(m³/hr) × {(空気の温度) - (基準温度)}(°C)

出熱

- (3) 試料の分解・気化に要する熱量(kcal/hr) = 試料のエンタルピー(Kcal/kg) × 試料の処理量(kg/hr)
- (4) 加熱用廃ガスの損失熱量 = 燃焼廃ガスの平均定圧比熱(0.32Kcal/m³.°C) × 燃焼ガス量(m³/hr) × {(廃ガス温度) - (基準温度)}
- (5) 1次分解槽装置外缶壁からの損失熱量 = {(1) + (2)} - {(3) + (4)}

2次分解塔の入熱, 出熱は以下の通りに計算した。

予め、2次分解塔の外壁と中心部分を電気ヒーターで加熱し、450°Cの等温に保ちながら使用電力量を積算する。この使用電力量を時間当りの熱量に変換することにより、2次分解塔の損失熱量を知ることができる。つづいて、1次分解槽からの蒸気状生成物を2次分解塔に通過させ、実験時間中の使用電力量を積算する。この使用電力量を時間当りの熱量に変換したものを入熱とした。

入熱

- (6) 2次分解塔の損失熱量及び蒸気状生成物の昇温, 改質に要する熱量(Kcal/hr) = 時間当りの合計使用電力量(KWH) × 860Kcal

出熱

ここで、1次分解槽からの蒸気状生成物は、表4に示すように、ワックスとガスの数平均分子量を算出しており、生成容量は理想気体と仮定した。また、1次分解槽から生成し、2次分解塔入口(350°C)へ入る蒸気状生成物の比熱値は、ガソリンの350°Cの比熱値(1.4 Kcal/m³.°C)を用いた。

- (7) 蒸気状生成物を2次分解塔の設定温度までに昇温に要する熱量(Kcal/hr) = 比熱

- (Kcal/m³.°C) × 蒸気状生成物の容量
(m³) × {(2次分解塔の設定温度) - (2次分解塔入口の蒸気状生成物の温度)} (°C)
- (8) 2次分解塔の損失熱量 = 2次分解塔と触媒の時間当りの使用電力量(KWH) × 860 Kcal
- (9) 改質に要する熱量 = (6) - {(7) + (8)}

Table 4. Heat balance of primary and secondary reactor

Feed rete of PE: 4.8 kg/hr

Enthalpy of PE: 414 Kcal/kg

450°C primary reactor	{ Wax product: 4.05 kg/hr, 84.4 %, \bar{M}_w : 300.0, \bar{M}_n : 236.0 Gas product: 0.47 kg/hr, 9.9 %, \bar{M}_n : 31.0 Cabon product: 0.17 kg/hr, 3.5 %
450-450°C Secondary reactor	{ Oil product: 3.60 kg/hr, 75.0 %, \bar{M}_w : 152, \bar{M}_n : 120 Gas product: 0.96 kg/hr, 20.0 %, \bar{M}_n : 36.1 Carbon product: 0.24 kg/hr, 5.0%

1) Heat balance of primary reactor

	Kcal/hr		%	
	Heat input	Heat output	Heat input	Heat output
(1) Heat of combustion of fuel	10557.6		99.1	
(2) Sensible heat of air	94.8		0.9	
(3) Enthalpy of PE		1987.2		18.6
(4) Heat of spent gas		1744.8		16.4
(5) Heat loss		6920.4		65.0

2) Heat balance of secondary reactor

	Kcal/hr		%	
	Heat input	Heat output	Heat input	Heat output
(6) Heat supplied	2436.0		100.0	
(7) Heat needed to increase the temp. of vapor		101.4		4.2
(8) Heat loss		815.2		33.4
(9) Heat of reforming		1519.4		62.4

Gas Product (Secondary reactor)

$$H_n = 2570 H_2 + 8570 (C_1) + 14850 (C_2) + 21725 (C_3) + 28400 (C_4) + 33000 (C_5)$$

$$= 18230 \text{ Kcal/Nm}^3 \quad 18230 \text{ Kcal/Nm}^3 \times 0.64 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 11667.2 \text{ Kcal/hr}$$

Primary and Secondary (Heat output) = 13088.4 Kcal/hr

$$11667.2/13088.4 \times 100 = 89.1 \%$$

以上の結果から、2次分解塔の改質反応に要する熱量(9)と試料処理量の関係より、試料1.0kg当りの改質反応熱量は316.5Kcal/kg・PEとなった。すなわち、試料の1.0kgを分解・気化させてワックス状にし、さらに改質して液状油にするためには、730.5Kcal/kg・PEの熱量が必要であることが分かった。

更に、2次分解塔から生成したガス生成物20% (ガス組成の詳細は表2に示した)の熱量は、11667Kcal/hrである。この熱量を加熱用に活用すると、本実験装置の1次、2次の総損失熱量の約90%を補足することが可能となる。

4. 結 言

ポリエチレンの熱分解油化に関して、常温以下でも液状の油を高収率に得ること、カーボントラブルが回避出来ること、プロセスを開発するとともに装置設計の基礎データを得ることを目的として、天然ゼオライトを触媒としたベンチスケール規模の1次分解槽、2次分解塔を組み合わせた2段階接触分解装置を考案し、分解温度430~460°Cの範囲で断続試料供給による実験的検討を行った。その結果、次のことが明らかになった。

1. 1次分解槽の接触分解について

1) 1次分解槽に天然ゼオライトを共存させ、ポリエチレンを熱分解すると、単なる熱分解に比べて処理量が3.7倍ほど多くなり、天然ゼオライトに触媒活性があることが明らかとなった。

2) 分解生成物に占めるガス、生成油及び残留物の割合は8.9~13.2wt%、88.7~82.6wt%及び3.5wt%であった。

生成ガスの成分は、 H_2 、 C_1 ~ C_5 の低級炭化水素などであり、単なる熱分解に比べて H_2 生成量が多くなった。ガス生成量を真発熱量で表わすと、2560~9015Kcal/hrとなる。

生成油は、 C_5 ~ C_{49} のn-パラフィン、1-オレフィン、異性体炭化水素の混合物であり、分解温度が高くなるにつれて炭素数も大きい方へ移行する。

3) 接触分解温度430~460°Cの滞留時間は、44.5~32.0分であり、反応層は液相にはなっておらず、また壁へのカーボンの附着も見られなかった。

4) 1次分解槽において、所要熱量に対して、生成したガス成分の熱量は53%に相当した。

2. 2次分解塔の接触分解について

1) 2次分解塔に天然ゼオライトを充填し、1次分解槽からの蒸気状生成物を接触分解すると、液状油は軽質化し、+5°Cでも液状であった。また、液状油の収率は1次接触分解槽から得た生成油に比べて約10.0wt%減少し、その分、ガス生成物が増加した。

2) 液状油は、 C_5 ~ C_{34} と1次分解油よりも軽く、透明な褐色で、ガソリン留分から軽油留分まで分布しており、灯油以下の留分は66.0%であった。

3) 2段階接触分解の反応は不可逆1次反応であり、活性化エネルギーは、54.0Kcal/molとなった。このことより、この2段階接触分解は、反応律速であると考えられる。

4) 1次、2次分解温度450°C、処理量4.8kg/hrで2段階の接触分解に要する熱量に対して、生成したガスの熱量は約90.0%に相当することが分かった。

文 献

- 1) Madorsky, S. L.: "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience Publishers, New York (1964)
- 2) Reich, L. and S. S. Stivala: "Elements of Polymer degradation", McGraw-Hill, New York (1971)
- 3) Wall, L. A. and S. Straus: J. Polym. Sci., 44, 313 (1960)
- 4) 北岡洋治, 村田勝英: 燃料協会誌, 第50巻, 第534号 (1971)
- 5) 村田勝英, 佐藤健二, 手島英夫: 化学工学論文集, 第7巻, 第1号 (1981)
- 6) 齊藤喜代志: 北開試ニュース, Vol. 16 No. 4 (8. 1983)
- 7) 齊藤喜代志: 北開試ニュース, Vol. 20 No. 3 (7. 1987)

Oil Recovery from Polyethylene Waste by Two-Stage Catalytic Decomposition

Kiyoshi SAITO

Experiments were carried out on the liquefaction of polyethylene waste by the two-stage catalytic decomposition using a natural zeolite as catalyst.

The purpose of this study was to obtain the more lighter oil than the waxy one at room temperature obtained by pyrolysis.

For the temperature range from 430 °C to 460 °C, the effects of operating conditions on the decomposition rate and on the characteristics of the products were examined as well as the effectiveness of the two-stage catalytic decomposition process. The basic data for designing the process such as the residence time of the reactants in both reactor and heat balance data were obtained. The results obtained from experiments were as follows:

1. Catalytic decomposition in the primary stage
 - 1) By using the natural zeolite in the primary vessel, the polyethylene liquefaction capacity was increased which compared with pyrolysis.
 - 2) The products of catalytic thermal decomposition of polyethylene were gas and wax and carbonaceous residue. The content ratios of each product were change by reaction temperature such as 0.9-1.3, 8.8-8.3, 0.3-0.4 by weight, respectively. The gaseous product was composed of H₂ and C₁-C₅ hydrocarbons and content of H₂ was higher than that in pyrolysis. The waxy product was composed of C₅-C₄₃ hydrocarbons, which contained n-paraffins, l-oleffines and isomers, in the ratio of 3 : 2 : 5 by weight, respectively.
 - 3) Average residence time of reactants was estimated as 32 to 44.5 minutes in this experimental conditions. No carbon deposition was observed on the surface of the vessel. The state of the catalyst bed was estimated not to be in the liquid phase.
2. Catalytic decomposition in the secondary stage
 - 1) The waxy product from the primary stage reactor can be converted into oil by the catalytic decomposition in the secondary stage. This oil was kept as liquid phase at 5 °C and higher.
 - 2) The oil obtained was composed of C₅-C₃₄ hydrocarbons, which contains kerosene fraction of 66 % by volume.
 - 3) The activation energy of the two-stage catalytic decomposition reaction of polyethylene was 54.0 kcal/mol, calculated on the basis of NRU relation.
 - 4) The representative example showed that total heat required for two-stage catalytic decomposition was 13090 kcal/hr for the feed rate of 4.8kg/hr at 450 °C. The gas produced simultaneously can be used as an auxiliary heat source, because it has the high calorific value corresponding to the 90% of the above required reaction heat.

IMPROVEMENT OF THE SEASONAL PERFORMANCE FACTOR OF VARIABLE COMPRESSION HEAT PUMP SYSTEM FOR COLD REGIONS

Isamu Tamura¹⁾, Hiroshi Taniguchi²⁾,
Kazuhiko Kudo²⁾ and Sogo Sayama¹⁾

Abstract

The values of the SPF (Seasonal Performance Factor) for the cold regions in Japan were estimated for three types of heating systems : a heating system with a conventional constant-compression heat pump and a sub-heater, a variable compression heat pump system, and a variable-compression heat pump system with a two-phase flow screw expander for power recovery. The result showed that the SPF of a variable-compression heat pump system was about twice as high as that of a conventional constant-heat pump system. By incorporating the two-phase flow screw expander, the SPF value increased by more than 20 per cent. And with a five-degree decrease in the temperature difference at the evaporator, SPF value increased by twenty per cent.

1 Introduction

The SPF of a air-to-air and air-to-water heat pump system for the cold regions can be improved by incorporating a two-phase flow screw compressor, of which the extent of the compression is adjustable according to the ambient air temperature, and a two-phase flow screw expander. The estimation is done by a simulation program written by FORTRAN to predict the COP (Coefficient Of Performance) and SPF by specifying system operating conditions, refrigerant, the type of heat exchanger, heating characteristics of buildings, heating systems, the extent of sub-cool and super-heat and others. As for the ambient temperature, the data of meteorological report for every three hours were used. The two-phase flow screw compressor and expander are considered for the simulation, because the expansion through the throttling valve of heat pump can be recovered by replacing the process by an isentropic expansion. The simulation was carried out for various conditions in some places of Hokkaido, Japan, and the results were summarized for the daily, monthly, and seasonal bases. The result of the simulation shows that the SPF of the system, in which the compression ratio of the compressor is adjustable, much improved comparing with the systems, in which the compressing ratio is fixed. And the SPF of the heat pump system for heating of the private house in Sapporo city is more than 3.0 for certain conditions.

1) Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

2) Hokkaido University, Sapporo

2 Simulation Model

2-1 Simulation model

The flow of the simulation model is shown in Figure 1. Each part of the model is developed to be a rather independent module in order to utilize each part for other specific purposes. By using the simulation program, the effect of the installation of the variable compression-ratio and the two-phase flow expander on the SPF were analyzed by simulation program to show the feasibility of the heat pump system for the cold region in Japan. In this model, the SPF is defined as follows:

$$\text{SPF} = \frac{[\text{yearly heat consumption}]}{[\text{yearly power consumption}]}$$

where, if a two-phase flow screw expander is installed,

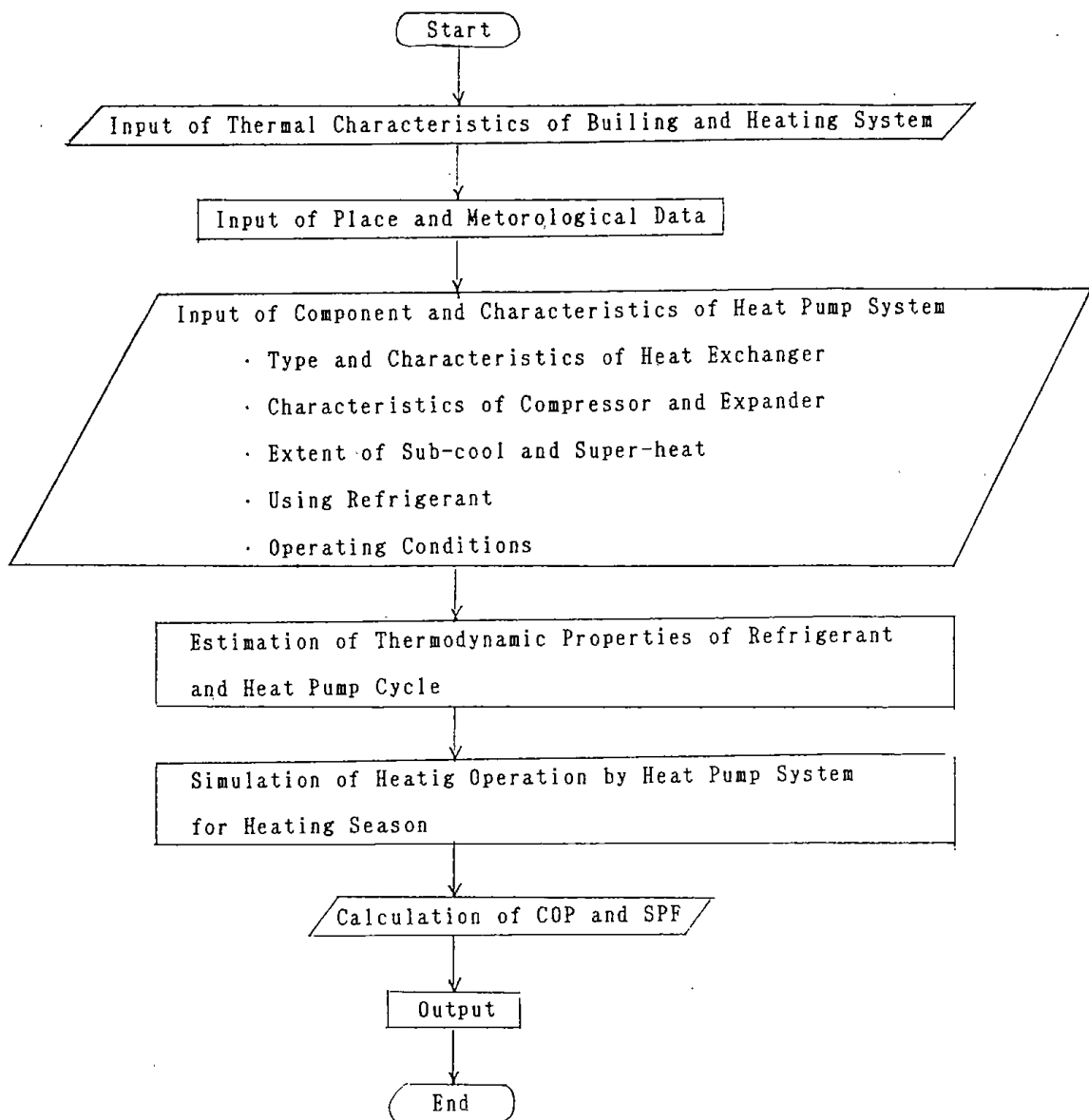


Figure 1 The Outline of Heat Pump Simulation Program for Cold Regions

$$[\text{yearly power consumption}] = [\text{power consumption of compressor}] - [\text{recovered power}]$$

The simulation program was coded in FORTRAN 77.

2-2 Thermal Characteristics of Building

A model building, in which a heat pump was installed, was a private house with 100 square meters of floor area and has the typical thermal characteristics (heat resistance factor ; total heat loss from the house per unit floor area and unit temperature difference is $11.72\text{kJ/m}^2\text{K}$) of Japanese houses built in cold regions. The heat from sunlight, human body, electric and gas appliance were also evaluated. The simulation was carried out to obtain the SPF value in order to maintain a room temperature of 293.15K .

2-3 Place and Meteorological Data

The simulation was carried out for five places in Hokkaido, Japan. Due to the cold current, cities in Hokkaido have a colder climate in winter than other foreign places located in the same northern latitude. Figure 2 shows the seasonal change of the ambient temperature in Sapporo and the heating load of a private house, which was obtained by applying the ambient temperature to the characteristics of the house. Figure 3 shows the histogram of the ambient temperature in Sapporo. The simulations were carried out for the five places in Hokkaido, Japan shown in Figure 4.

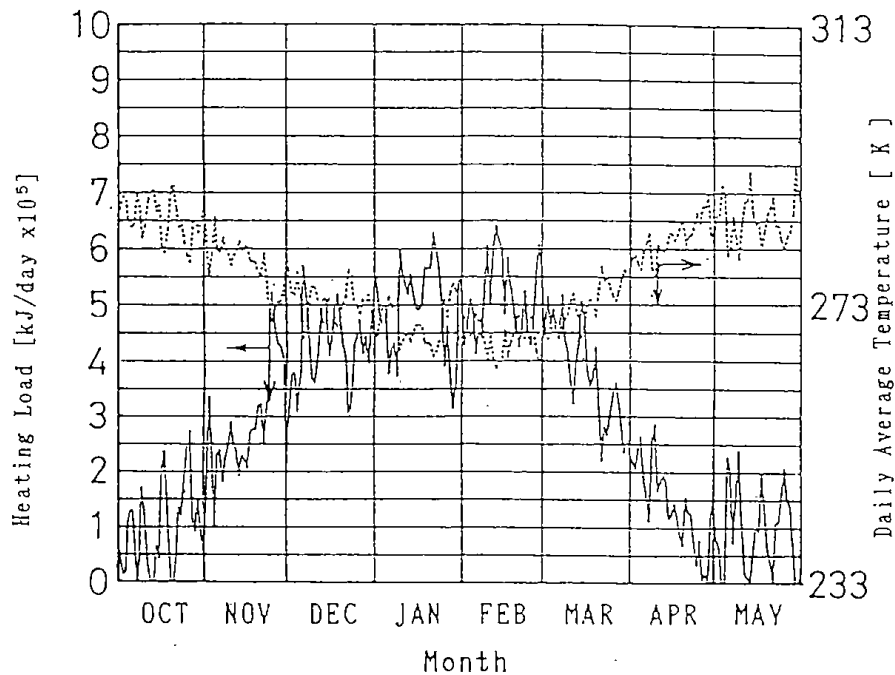


Figure 2 Seasonal Change of Heating Load and Ambient Temperature in Sapporo (1982-1983)

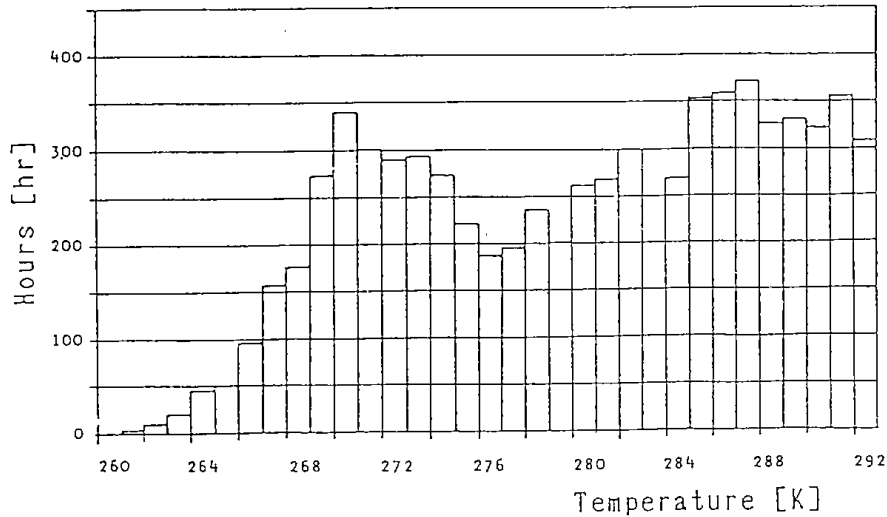


Figure 3 Histogram of Ambient Temperature in Sapporo (Oct. 1982-May 1983)



Figure 4 Location of Places for which Simulation was done

2-4 Characteristics of Heat Pump Systems

Screw compressor and expander : A screw type compressor and expander can be expected to operate without erosion and slip losses between the liquid and vapor under two-phase fluid conditions, since they operate on the principle of volumetric compression or expansion under an isentropic expansion.

The components and the operation of a screw expander are illustrated in Figure 5. The counter rotating male and female rotors mesh like parallel mounted helical gears. The power is produced by the expansion of the fluid contained in V-shaped volumes between the lobes of both rotors and the casing.

Taniguchi et al.¹⁾ investigated the effect of internal leakage on the efficiency of the screw type expanders and the compressor. Leakage flow rates through the different paths were determined from a computer program developed to evaluate machine performance. The changes in the internal efficiency of the compressor and the expander were calculated from the increase in the pressure ratio P_c/P_e , where, P_c ; pressure in condenser, P_e ; pressure in evaporator ($P_c=0.847$ MPa, $P_e=0.100\sim 0.309$ MPa, $P_c/P_e=2.74\sim 8.43$, rotor speed=3,000

rpm). The results were shown in Figure 6. These values of efficiencies were used in the simulation program.

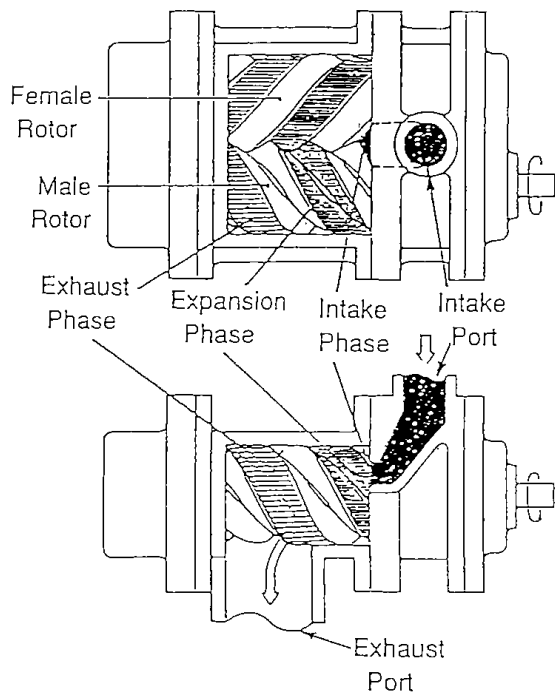


Figure 5 Operating Process of a Screw Expander

rpm). The results were shown in Figure 6. These values of efficiencies were used in the simulation program.

2-5 Thermodynamic properties of refrigerant

The thermodynamic properties were calculated using the equations by Downing²⁾.

R12 and R22 were used for the simulation.

3 Results and Discussion

Figure 7 shows the values of the SPF of conventional constant-compression heat pump systems with a subheater for the temperature difference between the refrigerant and the ambient in the evaporator ($\Delta T = 5K$). When the ambient temperature falls below the lowest operating temperature of the heat pump, the heat pump stops its operation and the subheater

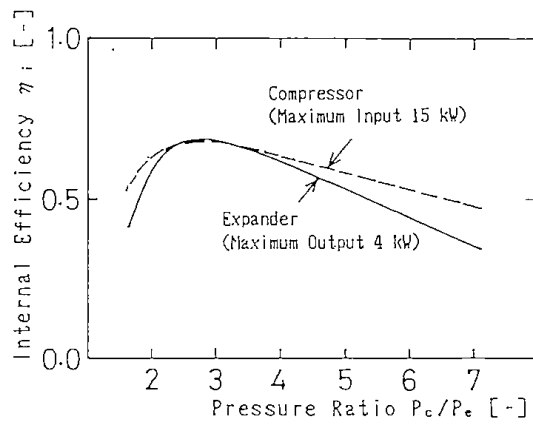
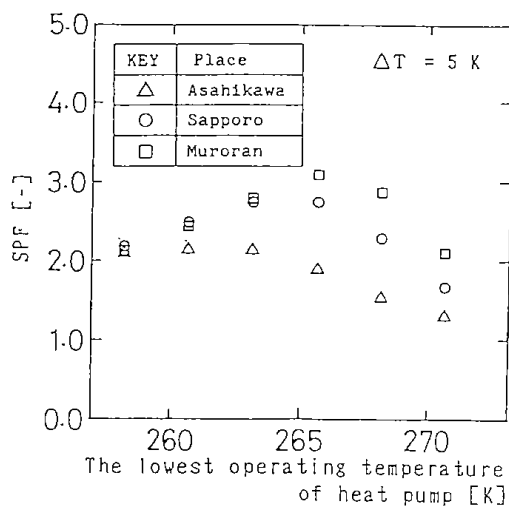


Figure 6 Internal Efficiency of Two-Phase Flow Screw Type Expander and Screw Type Compressor

Figure 7 SPF of Conventional Constant-Compression Heat Pump Systems with a Subheater

takes over. In this case, the SPF takes a maximum value at a certain temperature. Though the peak value of the SPF of Muroran exceeds 3.0, the SPF values of such a system are less than 3.0 under most conditions.

Figure 8 shows the SPF of the variable-compression heat pump system. The values of SPF are nearly twice as high as the SPF of the conventional constant-compression ratio system. The SPF in Kitamiesashi and Asahikawa are more than 3.10~3.24 for a ΔT less than 10K. These are lower than the values in other cities (3.60~3.80), due to the colder climate. The values of the SPF becomes higher as the ΔT decreases, and a twenty percent increase in the SPF value is obtained for the reduction of the five-degree decrease in the temperature difference. Accordingly, for obtaining higher SPF, it is necessary to use heat exchangers which are able to absorb heat from ambient air of a similar temperature. Table 1 shows the yearly change of SPF in Sapporo over three years. Little variation is observed among the values for the three years.

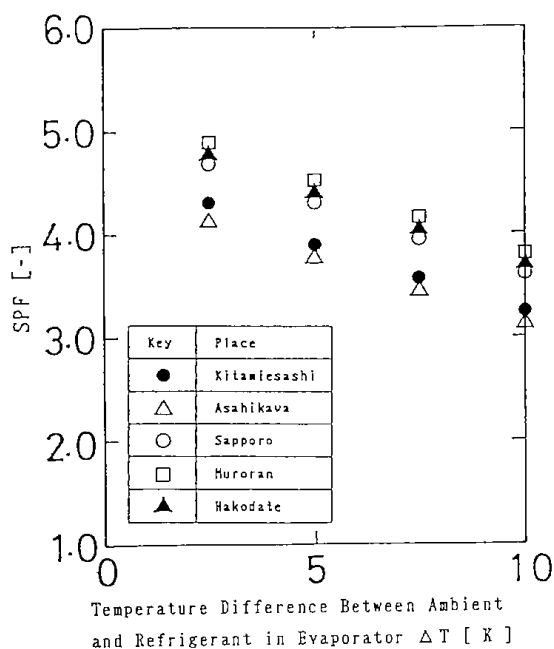


Figure 8 SPF of Variable-Compression Heat Pump System

Table 1 Seasonal Change of SPF of Variable-Compression Heat Pump System

Year/ ΔT	2.5	5.0	7.5	10.0
1980—1981	4.65	4.39	3.92	3.58
1981—1982	4.57	4.33	3.85	3.51
1982—1983	4.67	4.39	3.94	3.60

Figure 9 shows the SPF of a variable-compression heat pump system with a two-phase flow screw expander for power recovery. In this case, values of the SPF increase by more than 20 per cent compared with the variable-compression heat pump system, due to the power recovery, and a maximum SPF value of around five to six is obtained.

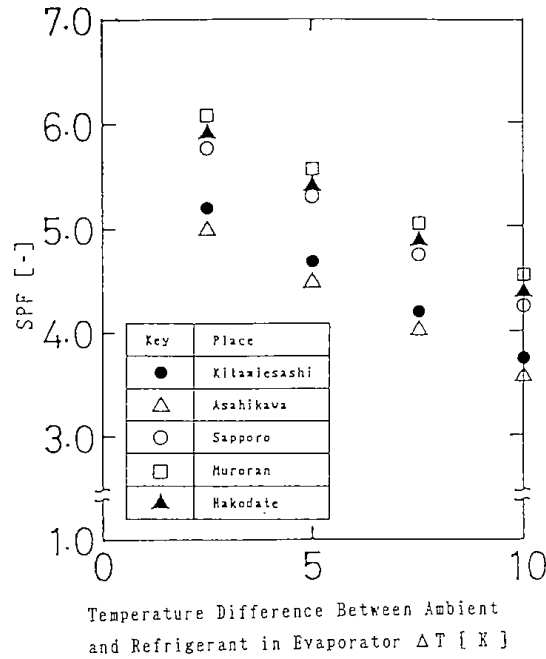


Figure 9 SPF of Variable-Compression Heat Pump System with Two-Phase Flow Screw Expander for Power Recovery

4 Conclusions

The values of the SPF for the cold regions in Japan were estimated for three types of heating systems: a heat pump system with a conventional constant-compression heat pump and a subheater, a variable-compression heat pump system, and a variable compression heat pump system with a two-phase flow screw expander for power recovery. The results are obtained as follows;

- (1) The SPF of the variable-compression heat pump system is about twice as high as the SPF of a conventional constant-compression heat pump system.
- (2) When the two-phase flow screw expander is incorporated into the variable compression system, the SPF value increases by more than 20 per cent.

The maximum SPF value of around five to six is obtained for the variable-compression heat pump system with a two-phase flow expander.

- (3) For obtaining a higher SPF, it is important to reduce the temperature difference at the evaporator between the refrigerant and the ambient air for heat absorption. A twenty per cent of increase in the SPF value is obtained for a five-degree decrease in the temperature difference at the evaporator.

References

- [1] H. Taniguchi et al., Analytical and Experimental Investigation of Two-Phase Screw Expanders for Power Generation, Trans. ASME J. Engng. for Gas Turbines and Power, Vol. 110, No. 4 (1988), pp. 628-635.
- [2] R. C. Downing, Refrigerant Equations, ASHRAE Transaction, Vol. 80, Part 2, (1974), pp. 158-169.

Formation of Ti-Ni Intermetallic Compound by Exothermic Fusion Reaction

Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa, Hidero Unuma
and Yoshinobu Ueda

The SHS process (Self-propagating High-temperature Synthesis) occurs as an exothermic fusion reaction with a great amount of heat released during a very short period in the sinter processing of intermetallic compounds. In this report, the conditions necessary for an exothermic fusion reaction to take place such as the mixing ratio of Ni and Ti powder, atmospheric or vacuum pressure prevailing during heating and the heating rate required for homogeneous and purified Ti-Ni intermetallic compound were examined.

1. INTRODUCTION

Recently, SHS processes have been applied to the synthesis of ceramics and intermetallic compounds. The technique is characterized by a large amount of heat emitted within very short time interval of the sintering reaction.

One SHS process accompanying melting by an exothermic reaction was observed, and that was during quick heating of a Ni-Ti compact containing 50 atomic percent of Ti under a low pressure.^(1,2) As soon as gas release from the compact was observed during heating, it was fused to form an alloy. These phenomena are favorable for the purification of the alloy, because the impurities in the compact were liberated as gases by evaporation during the reaction. The application of this technology can simplify the manufacturing process and facilitate quality control for the product. The authors investigated the effects for SHS process in terms of heating rates, vacuum range and gaseous atmosphere as well as the adequate exothermic fusion reaction conditions of Ni-Ti powder compacts to form a uniform alloy, to purify the alloy by evolving gases and vaporizing impurities from the compact, and the results of such investigations are presented in this paper.

2. EXPERIMENTAL METHOD

2. 1. Powders

The materials used in the experiment comprise the commercially available nickel and titanium powders with chemical composition and average particle size as shown in Table 1.

2. 2. Apparatus and Preparation

Both metal powders, shown in Table 1, were mixed together to give a uniform powdery blend containing the percentage of 30~77 atomic range of Ni and Ti in residual quantity. The powder mixture was shaped by compression molding under a pressure of 3 tons/cm² into green compacts of a pellet-like form having a diameter of 12.8 mm and a height of about 4 mm.

The green compacts were set in a vacuum furnace and heated under a pressure of 1×10^{-3}

~4 Pa at a heating rate of 30~60°C/min.

2. 3. Observation of Structure

Shape changing of a powder compact during exothermic fusion reaction was recorded by the use of an 8 m/m camera.

After cooling, the solidified body was taken out of the mold and was polished by emery papers (~#3000) and by alumina powder (0.3 μm). The structure of the polished surface was examined by observation with an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM) as well.

2. 4. Analysis of Alloy and Gases

The alloy formed by the exothermic reaction was examined by X-Ray diffractometry (XRD) and electron microprobe analysis (EPMA).

The gas evolved from the compact during the reaction was analyzed by gas chromatography. Otherwise, residual gas components were extracted from the sample in a carbon crucible by heating in Ar stream and analyzed by the Rapid-automatic gas analyzer of KOKUSAI ELECTRIC CO., LTD.

Vaporized components from Ni-Ti compact during the exothermic reaction were deposited on the surface of Cu or Ni sheets. The surface of sheets were analyzed by the Scanning Auger Microanalyzer (SAM) of JEOL CO., LTD.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

3. 1. Conditions of Exothermic Fusion Reaction

When a green compact of powder mixtures 50%Ni-50%Ti was heated under a pressure of 10^{-3} Pa at a heating rate of 61°C/min, an explosive reaction took place between both the metal particles leading to fusion and to alloying of the component metals at a temperature which is 430°C lower than the corresponding eutectic point of the alloy.

Photo. 1 shows the exothermic reaction image taken by high speed camera. The green compact in (1) changes to a white color in (2) with elevating a temperature. The explosive reaction, as shown in (3) after heating the compact in (2) for 0.1 second, occurs at a furnace temperature of 818°C. The compact fuses to form an alloy immediately in (4).

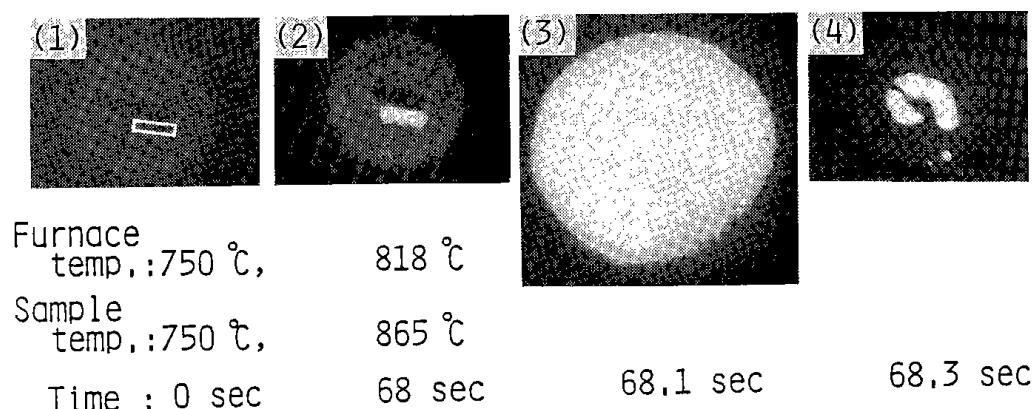


Photo. 1 Exothermic fusion reaction images with high speed camera.

Table 1 Chemical composition of metal powders.

Sample	Composition, wt%					Diameter, μm
	S	C	Fe	Ni	Ti	
Ni	0.001	0.03~0.08	0.01	Bal.	—	2.2
Ti	—	—	—	—	99>	55>

Fig. 1(a) and (b) show the effect of heating rate on the exothermic reaction of the compact. As shown in (a), two big peaks indicating pressure change by gas evolution appear at about 350°C and about 700°C in the case of heating rate of 30°C/min. As shown in (b), the largest peak in three gas evolution was observed at 820°C with a heating rate of 35°C/min, and rapid temperature elevation was observed at the largest peak. The results show that the exothermic fusion reaction of a Ni-Ti compact was initiated at the heating rate of 35°C/min in vacuum.

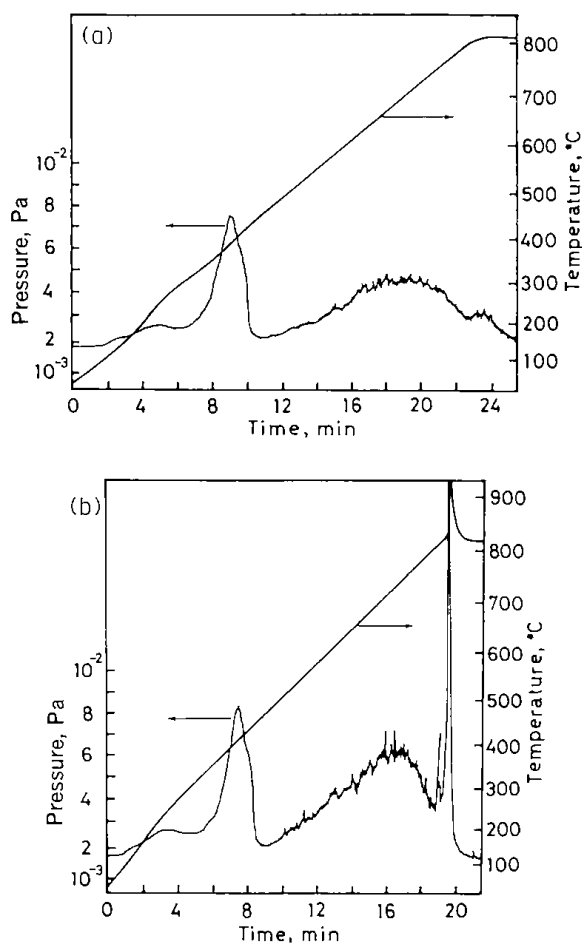


Fig. 1 Temperature and pressure change with exothermic reaction by different heating rates ;
(a) heating rate : 30 °C/min,
(b) heating rate : 35 °C/min.

Fig. 2(a) and (b) show a comparison of the effect of vacuum level on the exothermic fusion reaction. The third peak corresponding to the gas evolution at about 820°C appears in both cases. This fact signifies that the pressure of the range between 10^{-3} Pa and 4 Pa in vacuum makes no difference of the exothermic fusion reaction.

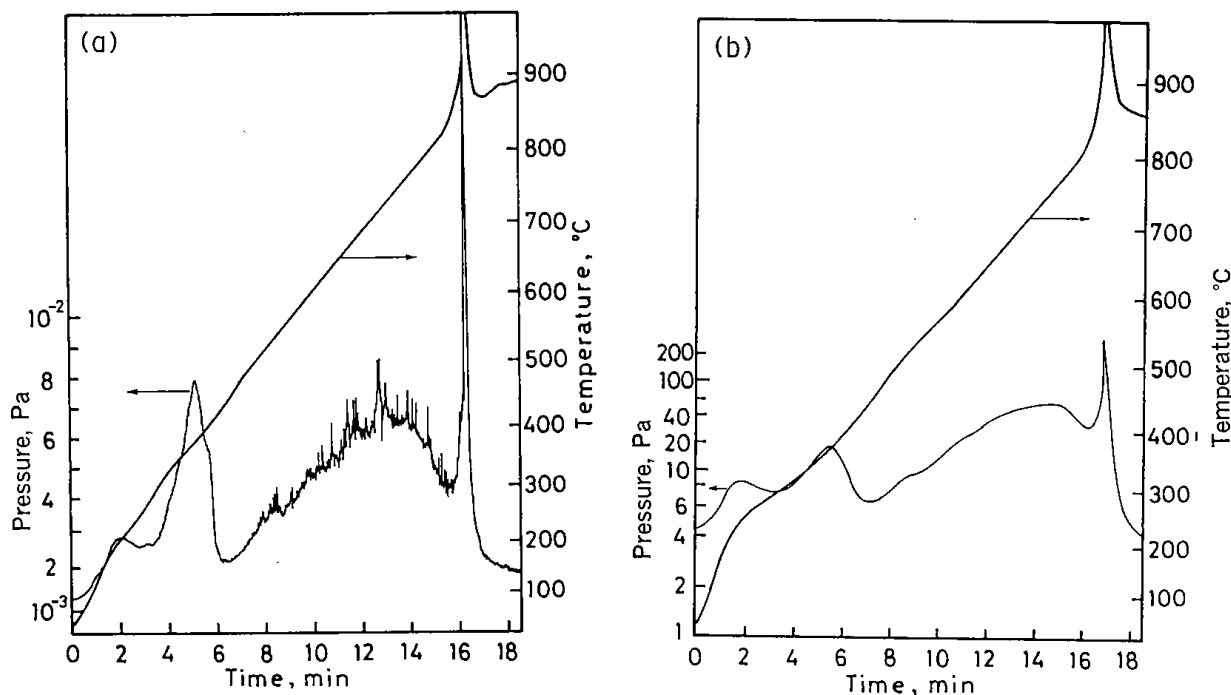


Fig. 2 Temperature and pressure change with exothermic reaction in different pressure ranges ;
 (a) high vacuum : 10^{-3} Pa, heating rate : 40 °C/min,
 (b) low vacuum : 4 Pa, heating rate : 40 °C/min.

Photos 2(a, b, c) show SEM images on a compact heated quickly up to 805°C in different gas(N_2 , Ar and H_2) atmosphere. In this case, a shape of the compact did no change to fuse by exothermic reaction. A uniform solid solution of Ti-Ni alloy was not observed in photos 2. The results showed that gas atmospheres were no effective for the exothermic fusion reaction but vacuum pressure was a necessary condition for the reaction even at low level ; ~ 4 Pa. Moreover, the mixing ratio of the powders of Ni and Ti was examined to determine the effect on fusion and alloying. As soon as the furnace temperature rose to 820°C, the sample temperature rose to 1120°C or 1220°C. Upper solid circles in Fig. 3⁽³⁾ show that fused alloys of Ti-Ni were obtained when the mixing ratio was in the range of atomic ratio of 48 : 52 to 56 : 44. Outside this range, the phenomenon of fusion and uniform alloying did not occur in the compact, and this is attributed to the reduction in the amount of heat released by the following exothermic reaction ; $Ti + Ni \rightarrow TiNi + 15.9 \text{ kcal/mol} \cdots (1)$.

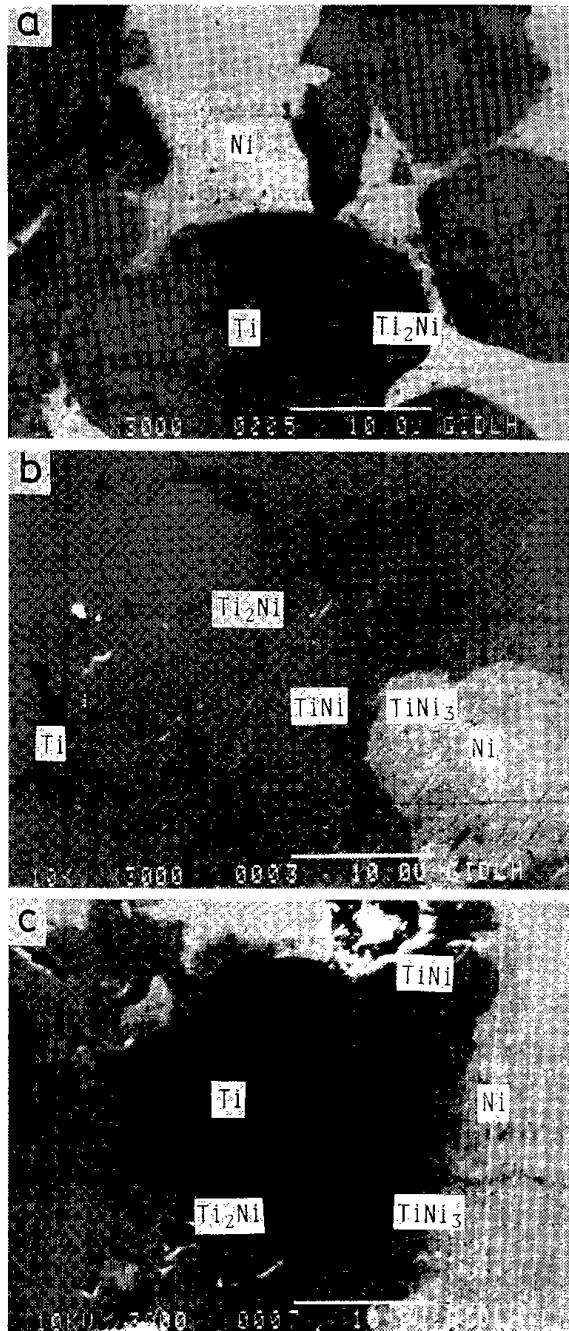


Photo. 2 Influence of gas atmospheres on exothermic reaction ;
 (a) in N_2 , (b) in Ar, (c) in H_2 .

Table 2 Residual hydrogen and oxygen in Ni-Ti powders and compacts with or without treatment.

Sample	Heat-treatment	H_2 Content (ppm)	O_2 Content (ppm)
Ni powder	no-treatment	64	640
Ti powder	no-treatment	684	1600
Ni-Ti compact	850°C, 8 min in H_2	1618	10
Ni-Ti compact	850°C, 8 min in N_2	532	92
Ni-Ti compact	850°C, 8 min in vac.	2	3
Ni-Ti compact	850°C, 8 min in Ar	72	51

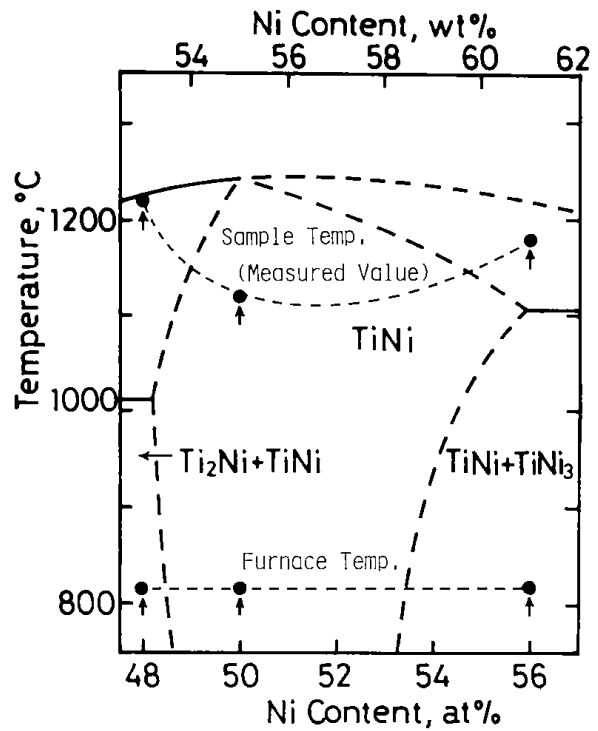


Fig. 3 Relationship between composition and measured temperature of Ni-Ti compact heated with exothermic fusion reaction.

3. 2. Reaction Products

Ti-Ni alloys obtained by the exothermic reaction were examined by X-ray diffractometry(XRD). The XRD results of the Ti-Ni alloy in the atomic ratios of 52 : 48, 50 : 50 and 44 : 56 are shown in Fig. 4. The peak intensity of the TiNi phase was higher at the atomic ratio of 50 : 50 in Fig. 4(b) than that of the other ratios. Scanning electron micrographs of fused alloys at atomic ratios of 52 : 48, 50 : 50 and 44 : 56 are shown in photos 3(a, b, c). It was found from the results of X-ray diffraction pattern that the matrix in photos 3(b) is TiNi phase and the precipitates in the matrix are Ti₂Ni.

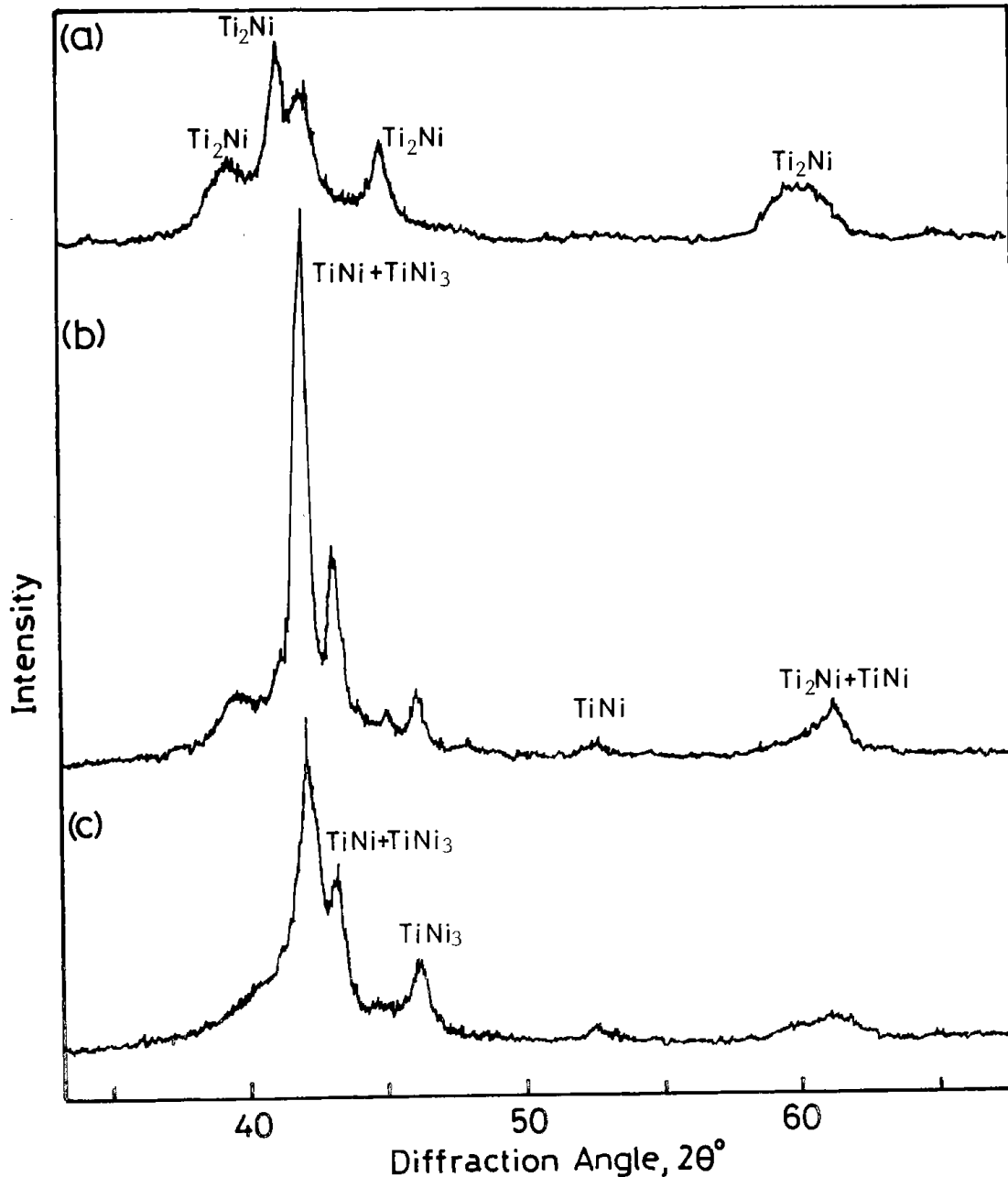


Fig. 4 Results of X-ray diffraction of Ni-Ti compacts melted with exothermic fusion reaction.
(a) Ti: 52at%, Ni: 48at%,
(b) Ti: 50at%, Ni: 50at%,
(c) Ti: 44at%, Ni: 56at%.

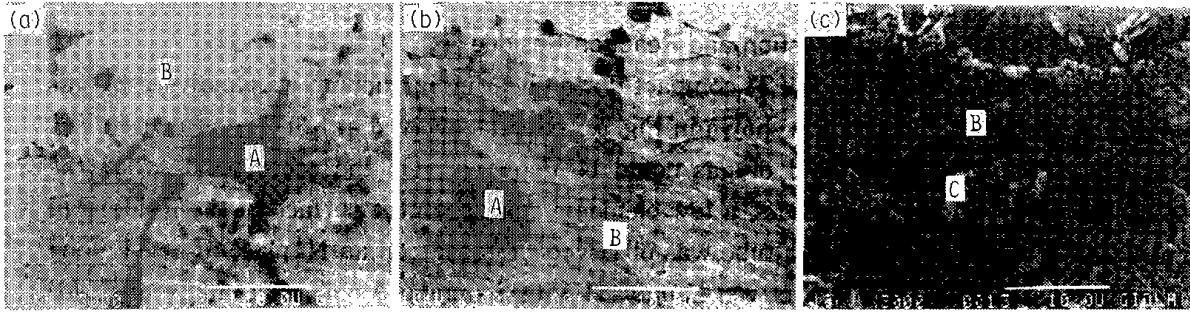


Photo. 3 SEM images and structural compounds characterized by Auger analysis in Ti-Ni alloys ;
 (a) Ti: 52at%, Ni: 48at%,
 (b) Ti: 50at%, Ni: 50at%,
 (c) Ti: 44at%, Ni: 56at%.
 (A: Ti_2Ni , B: $TiNi$, C: $TiNi_3$)

In order to examine the process of exothermic fusion reaction, cross sections of Ni-Ti powder compacts obtained after the reaction were analyzed by electron probe microanalysis. This analysis was also carried out at various stages of the compact before fusion reaction at the atomic ratios of 30 : 70 and 77 : 23 which were heated to 850°C, and at the atomic ratio of 50 : 50 which was heated to 805°C.

Photos 4(a, b) show compositional images and the results of line and spot analysis of Ni-Ti compact heated quickly to 805°C in vacuum. Photos 5(a) and (b) show the results of line analysis of a Ni-Ti(30-70) compact and a Ni-Ti(77-23) compact heated quickly up to 850°C in vacuum, respectively. These compacts shown in Photos 4 and Photos 5, as previously shown in Photos 2 failed to be brought into uniform alloys due to the deficiency in the amount of heat released by the exothermic reaction. From the results, it is estimated that the exothermic fusion reaction between Ti and Ni particles happens in the three stages of liquid(L) formation process ; $2Ti + Ni \rightarrow Ti_2Ni(L)$, $Ti_2Ni(L) + Ni \rightarrow 2TiNi(L)$, $TiNi(L) + 2Ni \rightarrow TiNi_3(L)$. When the amount of heat released by the exothermic reaction was enough to fuse the compact, a uniform $TiNi$ phase was formed in the alloy as shown in Photos 3(b).

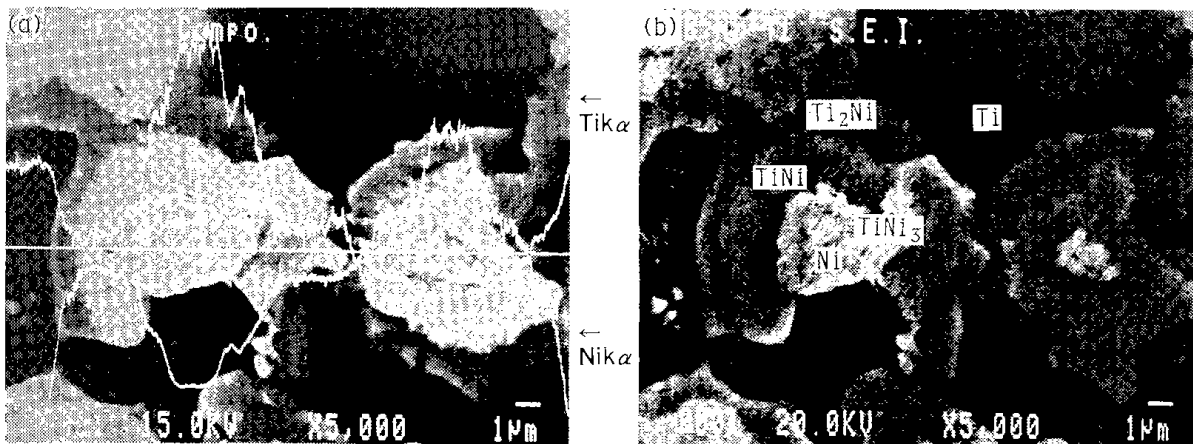
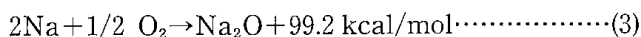
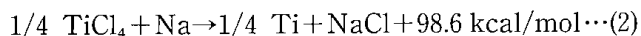


Photo. 4 Compositional image and EPMA analysis of Ni-Ti compact heated quickly to 805 °C in vacuum ;
 (a) result of line analysis,
 (b) result of spot analysis.

3. 3. Gas Evolution during Reaction and Reaction Residue

The gas evolved from the Ni-Ti compact during heating in vacuum was analysed by gas chromatography. The result is shown in Fig. 5. The gas evolved at 820°C, as shown in Fig. 1(b), is H₂, and no other kind of gas could be detected. On the other hand, when the exothermic fusion reaction occurs, a few elements deposit on the surface of the inside wall near the compact set in a silica tube was observed. Deposits on an Ni plate inserted along the inside wall near the compact were analysed with Scanning Auger Microanalyzer(SAM) to examine the vaporized matter. The deposits consisted of two kind of matter. One was a white film on the Ni plate, the other comprised some precipitated fine particles on the same plate. Fig. 6 shows two Auger spectra by spot analysis; (a) an Auger spectrum of the film, (b) an Auger spectrum of the particle. Na and O peaks were found in (a) and Na and Cl peaks in (b). It is said that minor elements of Na and Cl were residual in Ti powder during manufacturing process. It is assumed from the results that the exothermic fusion reaction of Ni-Ti compact is accompanied by other exothermic reactions;



Moreover, these minor elements might be evaporated from the compact as gases in vacuum, as shown in Fig. 1(b). It is considered that the gas evolution promotes the purification of Ti-Ni alloy. An analysis of residual gas in Ti-Ni alloys formed by exothermic reactions was carried out by means of an extraction method (Rapid-automatic gas analyzer), where the evolved gases are detected by heating directly in a carbon crucible with current in Ar stream. The results are shown in Table 2. The sample, which showed the largest peak of evolved gas in Fig 1(b), after exothermic fusion reaction in vacuum, obviously contains much less amount of gas than other samples heated in N₂ or H₂ atmospheres.

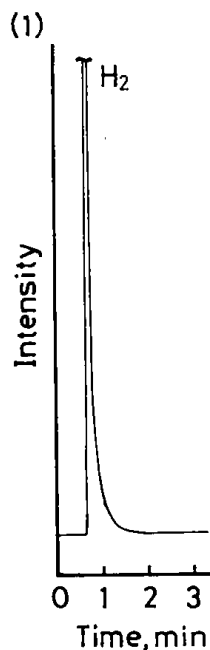


Fig. 5 Gas chromatogram of H₂ obtained using a Molecular sieve 5A.

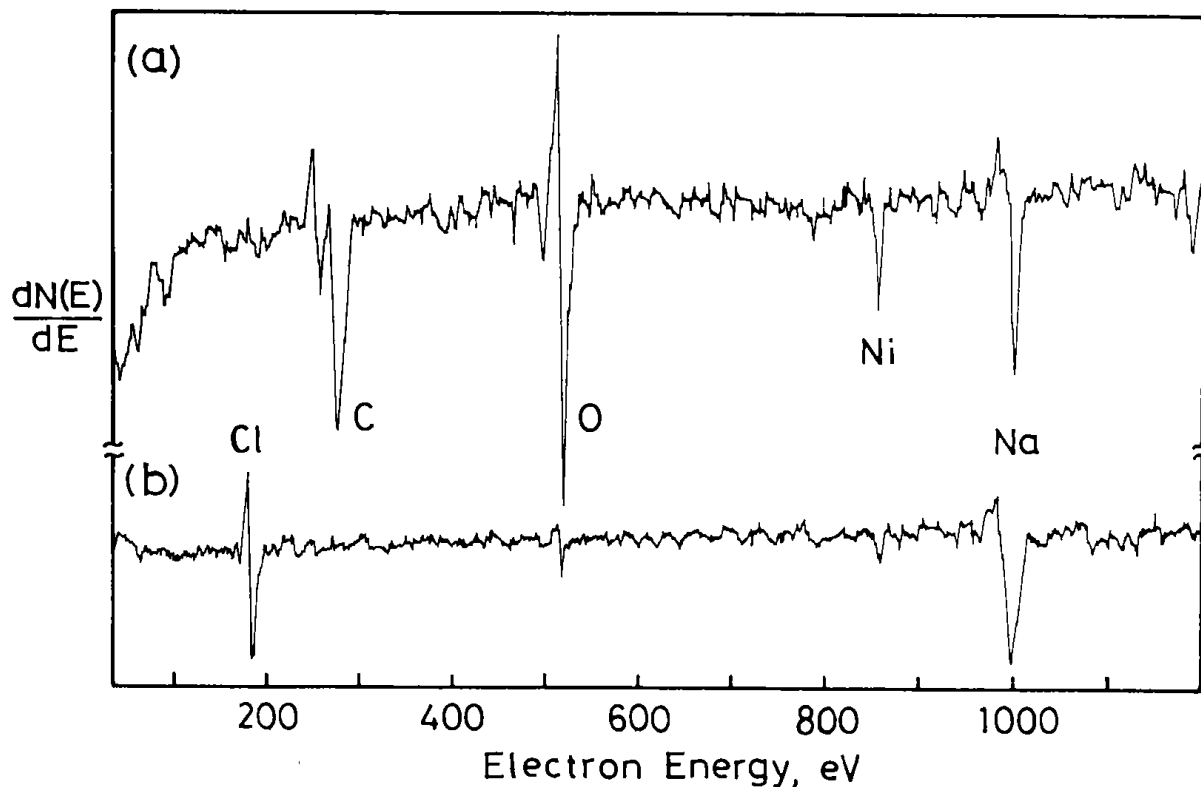


Fig. 6 Auger spectra of deposits after evaporating from Ni-Ti compact ;
 (a) result of spot analysis on deposited surface,
 (b) result of spot analysis of precipitated particles.

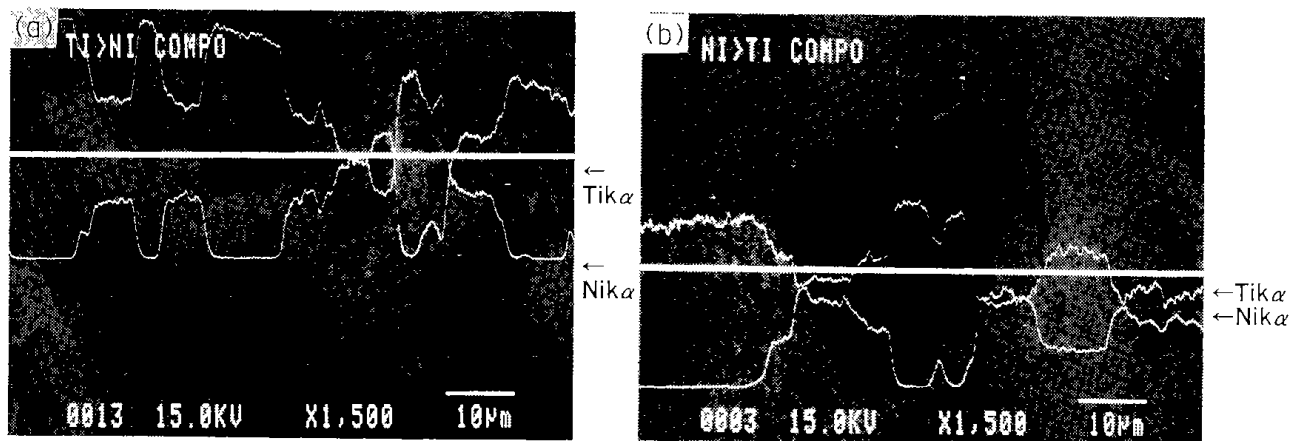


Photo. 5 Compositional image and EPMA analysis of Ni-Ti compact heated quickly to 850 °C in vacuum ;
 (a) 30at%Ni-70at%Ti,
 (b) 77at%Ni-23at%Ti.

4. CONCLUSION

The exothermic fusion reaction for forming a Ti-Ni alloy was examined by changing the gas atmosphere and the vacuum level in the furnace as well as the heating speed and the mixing ratio of Ni and Ti powders.

The results obtained were summarized as follows ;

- (1) An exothermic fusion reaction of Ni-Ti compacts occurred at about 820°C by heating at a rate greater than 35°C/min under a pressure of $4\sim 10^{-3}$ Pa.
- (2) The mixing ratio of Ti and Ni powders necessary for the exothermic fusion reaction was in the range of 52 : 48 to 44 : 56 in Ti : Ni atomic ratio.
- (3) Some minor elements such as O, H, Na and Cl contained in the Ni-Ti compact evolved during the exothermic fusion reaction.

The purification of the Ti-Ni alloy was promoted by the evolution gas during the reaction.

References

- 1) Y. Suzuki, E. Hiroki, H. Kubota, K. Shimokawa and H. Unuma : "On Melting of Ni-Ti Powder Compact by Exothermic Formation Reaction of Intermetallic compound", J. Japan Soc. Powder Met., 35 (1988), 731.
- 2) Y. Suzuki, K. Shimokawa and H. Unuma : "Condition of Exothermic Fusion Reaction into Ti-Ni alloy and Its Mechanical Properties", J. Japan Soc. Powder Met., 36 (1989), 707.
- 3) The Japan Inst. Met. : "KINZOKU DATA BOOK", MARUZEN, (1974), 465.

ナフイオン膜への紫外線照射による起電力の発生

高橋 富樹, 森田 幹雄, 日野 雅夫

1. 緒 言

われわれは、最近イオン交換膜を利用する水の光分解システムの研究を始めたところであるが、その過程において水中でナフイオン膜へ紫外線照射を行うと膜を界する二つの水相間に起電力の発生することが観測された。そこで、本報告ではその状況を詳しく調べるとともに膜表面の赤外分光分析等を行い、この現象の解明を試みた。

2. 実 験

ナフイオン膜はデュポン社の901を特に前処理することなしにそのまま用いた。UV光源には500W超高压水銀灯を用いFig. 1に示したセルを用いて室温で光照射を行った。セルはパイレックスガラス

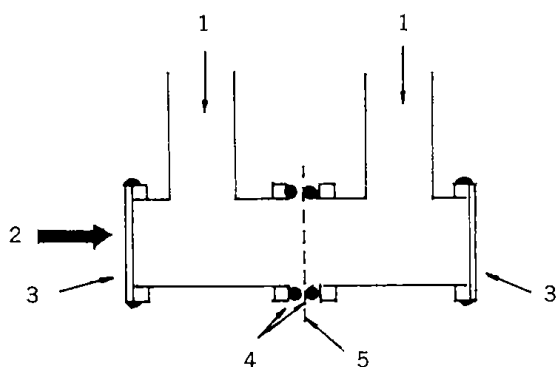


Fig. 1 Schematic diagram of the cell used for exposure experiment to UV beam.

1. pt-electrodes
2. ultraviolet beam
3. quartz windows
4. rubber O-rings
5. Nafion membrane

製、内径1.6 cm、長さ6 cm、両側には石英窓を接着してあり、上部2ヵ所の電極挿入部は開放になっている。ナフイオン膜はOリングで挟んでセル中央に固定し、内部に脱イオン蒸溜水を満たし、光源からほぼ40 cm離れた位置にセルを固定してUV光を一方向から照射した。pH測定には堀場制作所pHメーター、起電力測定には日本電子科学社、U-225型平衡式記録計を用い、2本のpH計電極および起電力測定用白金電極をナフイオンを界する両水槽に同時に挿入して、pHおよび起電力変化を連

続的に測定した。膜表面のIRスペクトルはBIORAD社、FTS-65を用い光音響分光法(PAS)によって測定した。すなわち容積約0.2 cm³のPASセル中にその内径と同程度の大きさの円盤状に切り取った膜試料一枚を納め、乾燥剤を使用することなくそのまま測定した。可動鏡の移動速度は0.57 cm/secであった。後述するようにIR-PAS測定の結果このナフイオン膜の両面は互いに異なったスペクトルを与え、化学構造が異なっていることが分った。そこでFig. 3の左側に示したスペクトルを与える面をA面、反対側をB面と呼ぶことにする。

3. 結 果

3.1 光照射による起電力の発生とpH変化

純水中でナフイオン膜A面側に光照射した際の起電力発生の場合およびA面側、B面側それぞれのpH変化をFig. 2に示した。電圧記録計の(-)極はA面側の電極に、(+)極はB面側の電極に接続してある。Fig. 2から、起電力はUV光照射と同時に発生し、2.5時間後に0.35Vまで上昇して、その後徐々に低下していくのが分かる。pHについては、A面側の水のpHは照射と同時に低下をはじめめる。しかし、B面側ではしばらくの間変化は認められず、ほぼ2時間後から低下を示し、やがてA面側のそれと一致した後徐々に低下を続けることが分かる。引続き照射を続けると16時間後には起電力は0Vとなり、この時A、B両面側のpHは共に3.5を示した。膜を反転して同じ操作を施すと、起電力の発生と変動、pHの変化はセルの左右についてFig. 2に示されたものと逆の関係となった。光照射の方向には起電力、pH共に依存性を示さなかった。

3.2 水中の成分分析および膜表面のIR-PASスペクトル

3.1に示した現象はUV光によって系内に何らかの化学変化が起きていることを意味する。そこで、これを調べるために水中成分の分析および膜表面のIR測定を行った。すなわち、まず、照射後の水に水酸化バリウムを加えたところ、白色沈澱の生

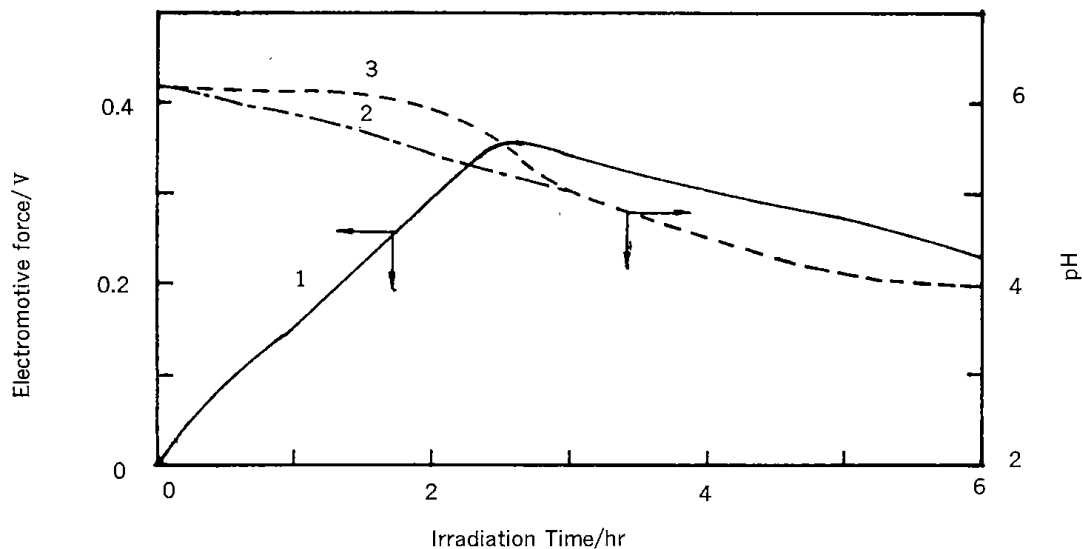


Fig. 2 Variations of e. m. f. and pH values on irradiation of UV beam. Electromotive force between two pt-electrodes (1), pH values of the water in the side A (2) and the side B (3) of the cell.

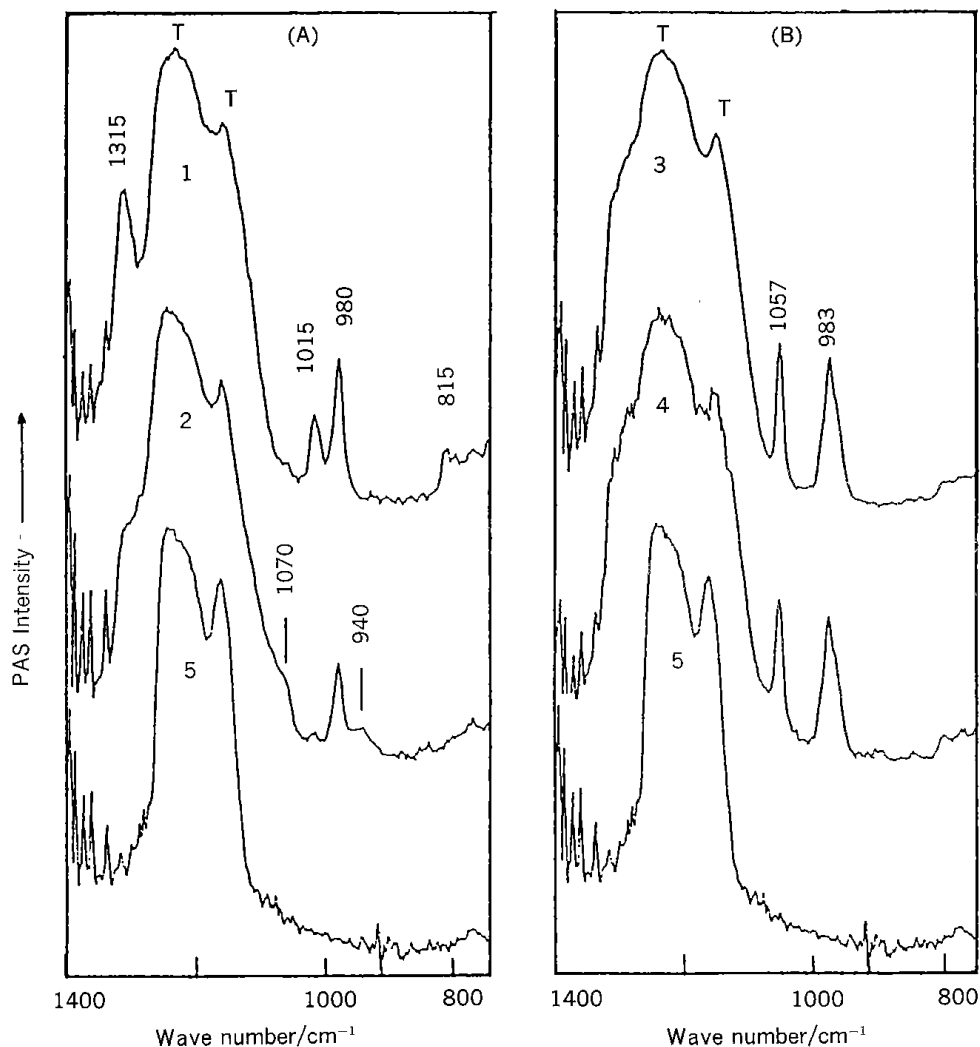


Fig. 3 Photoacoustic IR spectra of the surfaces of the Nafion and Teflon films. Side A of Nafion 901 before (1) and after (2) irradiated with UV beam in pure water for 20 hrs. Side B of the Nafion before (3) and after (4) the irradiation. (5) Teflon film surface.

成が認められたのでIR分析をした結果、この沈澱は硫酸塩と炭酸塩の混合物であり、水中に硫酸イオンが生成していることが確認された。この生成はA面側、B面側両方の水について認められた。

ナフイオン901の化学構造はテフロンを骨格とし、これにエーテル結合を持つ弗化炭素鎖および末端スルホ基を持つものとされている。従って上述の硫酸イオンの生成はこのスルホ基の脱離を示唆する。そこで、この点を調べる目的で膜表面のIR-PASスペクトルを測定した。その結果をFig. 3に示した。寺前ら¹⁾によればこれらのスペクトルは深さ4~5 μm までの表面層を反映するものであるが、A面とB面とでは明らかに化学構造が異なっていることが分かる。また、B面はUV光の影響を何ら受けないがA面ではUV光により1315, 1015, 815 cm^{-1} のバンドが消失し、代って1070, 940 cm^{-1} に新しく微弱なバンドが現れているのが認められる。A, B面におけるこれらの変化は光の照射方向には依存しなかった。

バンドの帰属を目的として測定したテフロン膜のIR-PASスペクトルをFig. 3の曲線5に示した。このスペクトルとの比較からナフイオンのスペクトル中、T字を印したバンドは明らかにそのテフロン構造部によるものである。従って残りのバンドがスルホ基とエーテル結合に基づくものと考えられるが、UV光に対する挙動の違いから1315, 1015と815 cm^{-1} が同一の原子団によるもの、980 cm^{-1} は他の何らかの結合によるものと思われる。このことは1315, 1015と815 cm^{-1} はスルホ基、980 cm^{-1} はエーテル結合によることを示唆するが、それらの波数値および強度比から1315 cm^{-1} は $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 、1015は $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 、815 cm^{-1} は $\nu\text{S-O}$ であり、980 cm^{-1} は $\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ によるものと帰属して妥当である²⁾。

従ってFig. 3のA面のスペクトル変化は、UV照射によってスルホ基が膜表面から脱離したことを示すものといえる。1070と940 cm^{-1} に現れた微弱なバンドはその際生成した何らかの表面硫黄化合物によるものであろう。

4. 考 察

3.2に述べた結果から3.1で示した現象について考察すると、大筋として次のようなことが起きているものと考えられる。即ち、まずUV光によってA面のスルホ基から無水硫酸が脱離する。これによってA面側の水中に硫酸が生成する。その結果、A

面側水相のpH低下が始まる。同時にA面側およびB面側のそれぞれにおける水相と膜相間のDonnan電位の間に不均衡を生じ、これが両水相間の電位差として現れる。A面側水相中の硫酸イオンはもとより、水素イオンもこのDonnan電位に遮られて膜を透過できないため、B面側水相のpHは、はじめのうち何の変化も示さない。この無水硫酸の脱離反応の進行と共にA面側水相中の硫酸濃度が増加するため、A面側のpH低下および両水相間の電位差の増大が進行する。スルホ基からの無水硫酸の脱離はこの荷電膜の選択的イオン透過性の破壊を意味するものであるため、この脱離の進行と共にやがて選択的イオン透過性の低下、その結果としての水素イオンおよび硫酸イオンのB面側水相への拡散が顕著となってくる。その結果、B面側のpHにも低下が見られるようになる。B面側の水の組成は次第にA面側のそれに近付いて行くが、このために電位差は減少して行き両者が均一になった時、起電力は0となる。この時、生成した硫酸によりpHは3.5に止どまる。別な実験でUV照射しないナフイオン膜は硫酸イオンを透過しないことが確認されたが、本照射実験終了後のB面側水相中にA面側水相中と同程度の量の硫酸イオンが見出される事実は、この膜の選択的イオン透過性が失われたことを示すものである。このように考えると、3.1に述べた膜を反転した際および光の照射方向を変えた場合の起電力およびpHの挙動は3.2で示したようにUV破壊を受けるスルホ基が膜のA面だけにしか存在しない事実から妥当なものとして理解できる。水中に検出された炭酸イオンは空気中の二酸化炭素に由来するものであろう。

Fig. 2に見られるようにA面側、B面側両水相のpH差が最大値を示す時点と起電力が最大値になる時点が必ずしも一致しないこと、照射開始からほゞ3時間以降において両pHが同一値を示すにも拘らず起電力はなおかなり大きい値を示していることなど、上述の解釈ではなお定量的には説明し難い点も残される。これらについては、Donnan電位がごくわずかの異符号電荷の分離によって大きな値として生じるものであること、水素イオンと硫酸イオンの拡散速度には大きな差があることなどが関係しているものと思われる。一般的に、膜の拡散現象には多くの要因が関与する結果事情はかなり複雑になるとされているように、この場合も他の何らかの因子が関わっていることは確かである

う。しかし、基本的には、この現象は上に述べた諸現象の結果として観測されるものと考えるのが妥当であるだろう。

以上により、この現象は1)UV光により破壊される基が膜の片面だけに存在すること、2)破壊を受けた結果酸性イオンが生成すること、3)膜に選択的イオン透過性があること、の三つの条件が備わった結果、観測されたものであることが分かる。自然界の生体膜にもこのような構造と特性を持つものが多いことは良く知られており、また近年、種々の機能性膜の研究も活発であるが、このような膜の取扱い、特にUV光が関わる実験等においては類似した現象が起こり得るので、この点に留意する必要があるものと考ええる。

参考文献

- 1) 寺前紀夫, 田中誠之, 表面, **20**, 305(1982).
- 2) 例えば, 中西香爾, “赤外吸収スペクトル一定性と演習一”, 南江堂, (1960). 大響茂, “有機イオウ化合物の化学”, 化学同人, (1970) p. 405

Abstract

Generation of Electromotive Force in Nafion-water System by Ultraviolet Beam Irradiation

Tomiki TAKAHASHI, Mikio MORITA
and Masao HINO

A noteworthy phenomenon was observed in Nafion-water system irradiated with ultraviolet beam, i. e. generation of electromotive force between the aqueous phases devided with the film and alternation in pH of those phases. Aspects of the phenomenon were minutely investigated, and chemical analyses of the system were carrird out with a view to elucidate the phenomoenon. The e. m. f. appeared simultaneously with the irradiation begining. After increased up to the maximum value of 0.35V it decreased gradually down and disappeared by 16 hrs of the irradiation. IR-PAS spectra showed that there exist sulfo groups (1315 , 1015 and 815 cm^{-1}) only on one side of the surfaces of the film, which are decomposed by UV beam to release SO_3 . After the prolonged irradiation, whowever, SO_4 ion was found in both of the aqueous phases. From these results generation of the e. m. f. was considered to be caused from the SO_3 release and the characteristics of the ion-exchange membrane.

多環芳香族化合物の水酸化反応を行うddY系マウスシトクロム P450のcDNAクローニング

扇谷 悟, 浜渕 款*, 石崎 紘三, 神力 就子

1. 緒 言

多環芳香族化合物は化石資源中に含まれる化合物で、特に石炭液化油などにおいて含量が多いことが知られている。これらの化合物は種々の官能基の導入などにより様々な化学物質へ変換されるが、その最も困難なステップは最初の官能基の導入反応であり、通常の化学反応では多量の酸、アルカリの添加および加熱を必要とする。

一方、高等動物においては、体内に入り込んでくる種々の化学物質を排除するシステムが備えられている。すなわち、消化管から吸収された化学物質はまず肝臓に送られ、肝臓内の酵素によって官能基が導入され、尿中へ速やかに排泄される。この官能基の導入を行っているのがシトクロムP450 (以下、P450と略する) と呼ばれる酵素群である。P450は主に水酸基を導入する酵素であるが、動物の肝臓には10種以上のP450が存在し、しかもそれぞれのP450が水酸化することのできる化合物が異なっている。このP450の多様性によって、肝臓では体内に取り込まれた様々な化合物を水酸化することができる。P450の分類については、以前は各研究者が単離したP450に自由に命名していたため、異なる研究室で単離されたP450の相互の対応付けが困難であったが、1989年になってこれらを系統だてて分類する方法が提唱された¹⁾。この分類法によると、P450IA1, P450IA2, P450IIA1, P450IIB1, P450IIIA1……のようにローマ数字—アルファベット—数字の組み合わせでどのようなP450かを判別することが可能となった。

現在まで多環芳香族化合物の変換に微生物を利用した研究は数多く行われているが²⁻⁷⁾、そのいずれもが満足すべき結果を得ていない。そこで我々

はその機能の由来を高等動物に求め、高等動物の肝臓中のP450を用いて、多環芳香族化合物の水酸化を行う研究を開始した。この際、我々がターゲットとするのは多環芳香族化合物を水酸化するP450IA1というタイプに分類されているP450である。この研究では、遺伝子組み換え技術による有用な酵素の微生物による大量生産および天然にはない高機能な人工酵素の創製を目標とした。

本研究では高い多環芳香族化合物水酸化活性を有することが知られているマウスを実験動物とした。現在までに種々の動物からP450IA1のcDNAが単離されており、マウスのP450IA1のcDNAについても、すでにKimuraら⁸⁾によってC57BL/6N系マウスより単離され、P₁-450と命名されている。しかし、動物種間の類似性については比較されているものの、同じ動物の系統差に関する研究はほとんど例がない。そこで我々はマウスにおける系統差について検討するため、塩基配列既知のC57BL/6N系マウスのP450IA1のcDNAと共に、安価で繁用されるマウスであるddY系マウスよりP450IA1のcDNAをクローニングすることとした。

また、ある種の化合物を動物に投与すると、複数種のP450の中から、いくつかのP450だけが肝臓で増産される事実が知られている。このような現象は“誘導”と呼ばれるが、我々がターゲットとしているP450IA1は4環性の多環芳香族化合物である3-メチルコランスレンで誘導されることが報告されている⁹⁾。そこで、両系統のマウスに多環芳香族化合物である3-メチルコランスレンあるいはナフタレンを投与したときのP450の誘導についても検討を行った。

*酪農学園大学

略号：P450；シトクロムP450, cDNA；complementary DNA, mRNA；messenger RNA, TCDD；2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, IPTG；isopropylthio-β-D-galactopyranoside, X-Gal；5-bromo-4-chloro-3-indolyl-β-D-galactopyranoside, rRNA；ribosomal RNA.

2. 実験方法

2.1 実験動物および試薬

ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスは4週令のものを北海道実験動物センターより購入し、予備飼育3週間の後、実験動物として用いた。 $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]$ dCTP(~ 110 TBq/mmol), $[\alpha\text{-}^{35}\text{S}]$ dCTP α S(37 \sim 55.5 TBq/mmol), cDNA synthesis system plus, cDNA cloning system λ gt11はAmersham International社, Oligo(dT)セルロースはP. L. Pharmacia社, Sequenase ver. 2.0はUnited States Biochemical社, ligation kit, DNA labelling kitは宝酒造社, 各種制限酵素類は宝酒造社, 東洋紡社, 日本ジーン社, 3-メチルコランズレンはSigma社, ナフタレンは和光純薬社の各社よりそれぞれ購入した。その他の試薬, 培地, 酵素などは全て生化学実験用もしくは特級を用いた。また, スクリーニングの際, プロープに用いたイヌのP450IA1のcDNA(λ Dah1)¹⁰⁾は北海道大学薬学部鎌滝哲也教授より供与された。

2.2 マウスの前処置と肝臓の摘出, 全RNAの抽出

ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスにはそれぞれ3群を設定し, 1群には3-メチルコランズレン(25 mg/mLコーン油)を, 2群にはナフタレン(200 mg/mLコーン油)をそれぞれ200 mg/kg体重の割合で腹腔内に注射投与した^{11,12)}。3群にはコーン油のみを同容量投与した。投与20時間後, 放血屠殺し, 直ちに肝臓を摘出し, 液体窒素にて凍結させた。

全RNAの抽出はチオシアン酸グアニジン法¹³⁾によった。凍結保存しておいた肝臓をチオシアン酸グアニジン存在下ポリトロンで破碎し, 超遠心法で全RNAを分画し, 回収した。

2.3 mRNAの分取およびP450IA1のmRNAを含むフラクションの部分精製

ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスの3-メチルコランズレン投与群の全RNAをOligo(dT)セルロースカラムクロマトグラフィー¹⁴⁾にかけ, mRNAを分取した。さらに, 得られたmRNAを蔗糖密度勾配遠心法¹⁴⁾によって長さにより分画した。次に, どのフラクションにP450IA1のmRNAが含まれるかを特定するため, 各フラクションから一部を取り, ホルムアルデヒドを含むアガロース電気泳動にかけた後, ニトロセルロースフィルターに転写して, ノーザンプロット分析¹⁴⁾(全RNA中のP450IA1のmRNAの量をオートラジオグラフィーで測

定する)を行った。なお, この際のプロープには λ Dah1を $[\alpha\text{-}^{32}\text{P}]$ dCTPで放射標識したものを用いた。次いで, P450IA1のmRNAが含まれているフラクションを集め, 回収した。

2.4 cDNAの合成とcDNAライブラリーの作成

mRNAからcDNAを合成する際には, Amersham International社のcDNA synthesis system plusキットを基本的に使用したが, 一部, 既報¹⁵⁾に従って調製した試薬を用いた。また, 作成したcDNAは同社のcDNA cloning system λ gt11を用い, λ gt11ファージベクターに組み込み, cDNAライブラリーを構築した。

2.5 cDNAライブラリーのスクリーニング

cDNAライブラリーのスクリーニングは既報¹⁴⁾に従った。プロープとしては2.3と同様に λ Dah1を放射標識して用いた。cDNAライブラリーを大腸菌に加え, プレーティング後, 37°Cで一晩インキュベートした。次いで, 出現したプラーク(ファージの存在により大腸菌が溶けてできる半透明の斑点)をニトロセルロースフィルターに移し取り, 固定化後, 断片化したサケ精子DNA存在下プレハイブリダイゼーションを行った。さらに, プロープを加えてハイブリダイゼーションを行い, フィルターを洗浄した。得られた放射活性を持つフィルターをX線フィルムと共にカセットに入れ, 一晩オートラジオグラフィーを行った。この方法により, P450IA1のcDNAが存在するプラークはX線フィルム上に黒点として現れる。このフィルムを参照して, 元のシャーレ上の対応する位置にあるプラークからファージを回収した。さらに同様な操作を繰り返すことによって, P450IA1のcDNAを有するファージを特定し, 回収した。

2.6 ファージDNAの調製とサザンハイブリダイゼーション

λ gt11ファージからのファージDNAの調製は永田等の方法(私信)を若干改良して行った。得られたファージDNAは制限酵素Eco RIで切断し, ファージDNAに組み込まれたcDNAを切り出し, 臭化エチジウムを含むアガロースゲル電気泳動で分離した。紫外線照射下でDNAを検出し, マーカーDNAとの比較によりcDNAの大きさを測定した。ついで, アガロースゲル中のDNAをニトロセルロースフィルターに転写した。サザンハイブリダイゼーション¹⁶⁾はこのフィルターを前記スクリーニングの場合と同様に処理することによって行った。

2.7 cDNAのpUC119ベクターへのサブクローニング

得られたファージDNAを制限酵素Eco RIで切断後、アガロース電気泳動で分離し、cDNAをアガロースから回収した。これをEco RIで切断したプラスミドベクターpUC119に接続し、大腸菌に取り込ませた。得られた形質転換体(cDNAを取り込んだ大腸菌)を大量培養し、大腸菌を破碎してプラスミドを調製した。

2.8 cDNAの塩基配列の決定

得られたcDNAの全長または一部を各種制限酵素でプラスミドから切り出し、M13mp18またはM13mp19ファージベクターに挿入して一本鎖DNAを調製した。塩基配列の決定は、ジデオキシ・ターミネーション法¹⁷⁾を用い、Sequenase ver. 2.0キットを利用した。ポリアクリルアミドゲル電気泳動で分離されたバンドは数日オートラジオグラフィーを行うことにより検出され、1回につき300塩基程度の塩基配列を決定した。得られたcDNAの複数の位置においてこの操作を繰り返すことにより全長2599塩基を決定した。なお、塩基配列の解析にはパーソナルコンピュータPC9801において遺伝子解析ソフトGENETYX (SDC社)を用いた。

2.9 ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスの肝臓の全RNAのノーザンブロット分析

2.2で調製したddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスの1~3群の肝臓の全RNAをホルムアミドを含むアガロースゲル電気泳動にかけ、分離した後ニトロセルロースフィルターに転写した。ついで、2.3と同様にハイブリダイゼーションを行った。ただし、プローブには今回単離したcDNAクローンMSc5を制限酵素Pst Iで切断して得られるコード領域(タンパク質に翻訳される領域)を含む約1200塩基の断片と、制限酵素Bgl IIとEco T22Iで切断して得られる3'-非コード領域(タンパク質に翻訳されない領域)を含む約600塩基の断片の2種類を用いた。

3. 実験結果

3.1 ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスのcDNAライブラリーの作成

P450IA1が相対的に濃いcDNAライブラリーを作成するため、cDNAライブラリー作成には3-メチルコランズレンを投与したマウスの肝臓を両系統とも用いた¹⁸⁾。3-メチルコランズレン投与群の全RNA

はOligo(dT)カラムクロマトグラフィーによってmRNAを分離した。mRNAの回収率はddY系マウスで全RNAの約6%、C57BL/6N系マウスで約2%であった。このmRNAには肝臓に存在する全てのタンパク質のmRNAが含まれており、そのまま用いたのではP450IA1のcDNAのスクリーニングが困難になると考えられたので、cDNAの合成の前にP450IA1のmRNAの含有率を相対的に高くすることとした。mRNAを蔗糖密度勾配遠心法により大きさの順に約30本のフラクションに分け、どのフラクションにP450IA1のmRNAが存在するかをノーザンブロット分析によって特定した。その結果のオートラジオグラフィーをFig. 1に示す。P450IA1のmRNAの存在を示すバンドが複数のレーンに見いだされた。これらの中で、濃いバンドを示したフラクションを集めて次のcDNAの合成に供与した(全RNA量の0.1~1%)。

得られたcDNAライブラリーは、IPTGとX-Galでβ-ガラクトシダーゼの発現を見るcolor selectionで調べると、cDNAがファージに組み込まれている率が95%以上という良質のものであった(データ

11 13 15 17 19 21 23 25 27 29



Fig. 1 Northern blot analysis of mRNA from 3-methylcholanthrene-induced mouse liver fractionated by sucrose density gradient centrifugation. Aliquots of fractionated mRNA were separated on an agarose gel containing formamide and then transferred to a nitrocellulose filter. Fraction numbers are indicated.

不掲載)。

3.2 ddY系マウスのcDNAライブラリーのスクリーニング

ddY系マウスの肝臓より作成したcDNAライブラリーをイヌのP450IA1のcDNAクローン、 λ Dah1をプローブとしてスクリーニングした。1次スクリーニングではおよそ5万個のプラークが直径15 cmのシャーレに形成するようにした。プラークハイブリダイゼーションを行うと、P450IA1のcDNAを含むプラークはFig. 2に示したような黒点となってX線フィルム上に現れる。1次スクリーニングではおよそ10万個のプラークから全部で15個の黒点が検出された。ついで、対応する位置のプラークからファージを回収し、希釈した。回収した15個のうち10個について2次スクリーニングを行ったところ、その内の7個について陽性ファージを特定することができた(それぞれMSc3, 4, 5, 6, 7, 8, 9と命名)。回収したファージからDNAを調製し、制限酵素Eco RIで切断してファージDNAに組み込まれたcDNAを切り出した。Fig. 3Aにアガロースゲル電気泳動の結果を示す。MSc3, MSc5, MSc7に大きなcDNA(2,000塩基以上)が見いだされた。また、このDNAをニトロセルロースフィルターに

転写し、サザンハイブリダイゼーションを行ったところ(Fig. 3B)、いずれも陽性のバンドを与え、これらがP450IA1のcDNAであることが強く示唆された。

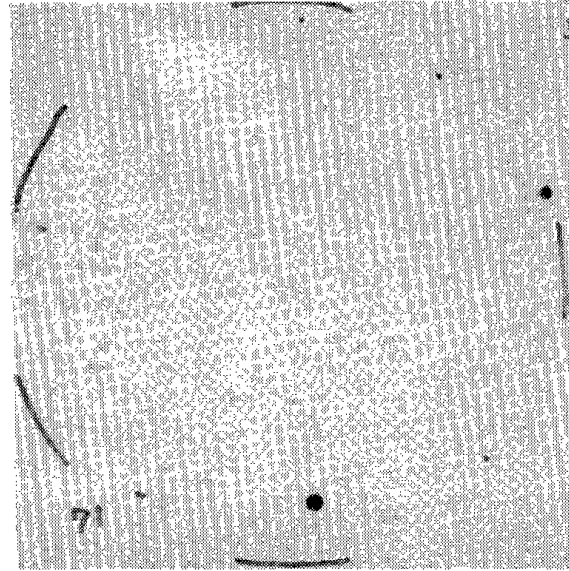


Fig. 2 Plaque hybridization of mouse liver cDNA library using λ Dah1. Black dots demonstrate existence of phage containing P450 cDNA.

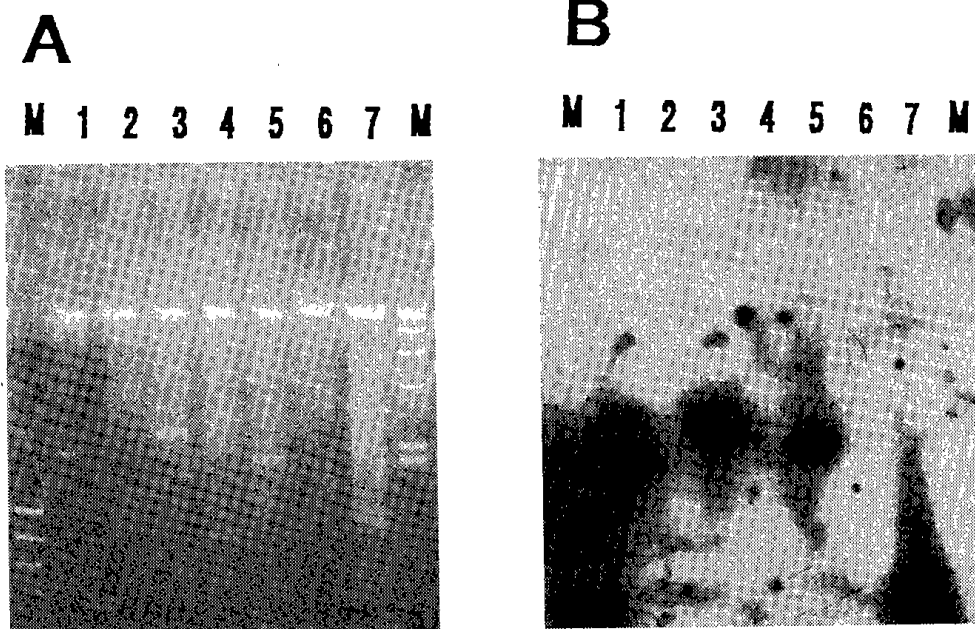


Fig. 3 Identification of P450 cDNA inserted in λ phage DNA. (A) Agarose gel electrophoresis of Eco RI-digested λ phage DNA(lane 1-7; MSc3-9) followed by visualization with ethidium bromide. (B) Southern blot analysis of Eco RI-digested λ phage DNA. Lane M is DNA marker.

3.3 MSc5の塩基配列の決定

得られた3種のcDNAクローンのうち、最も長いMSc5を選び、プラスミドベクターpUC119にサブクローニングした。得られたcDNAをまず各種制限酵素で切断し、どの位置で切断されるかを調べた。その制限酵素マップをFig. 4に示す。ついで、この制限酵素マップを手がかりに、MSc5の塩基配列をFig. 4中の矢印のように調べた。1回に300塩基程度調べ、それらをオーバーラップさせていくことにより全塩基配列を決定した。得られたMSc5の全塩基配列およびタンパク質に翻訳された際の推定アミノ酸配列をFig. 5に示す。MSc5は2599塩基の長さを持ち、75塩基の5'-非コード領域、961塩基の3'-非コード領域、および521アミノ酸を規定する1563塩基のコード領域全長を有していた。また、P450には特徴的なアミノ酸配列が存在し、HR2領域と命名されているが¹⁹⁾、MSc5内にもHR2領域が見いだされた (Fig. 5の下線部)。

3.4 ddY系マウスおよびC57/BL6N系マウスのP450の3-メチルコランズレンおよびナフタレンによる誘導

ddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスの3つの群 (3-メチルコランズレン投与群, ナフタレン投与群, 無投与群) から調製した全RNAを用いてノーザンブロット分析を行った。ただし、プローブとしてはMSc5のコード領域および3'-非コード領域の2種類を用いた。MSc5のコード領域をプローブとして用いた際には、C57BL/6N系マウスでは無投与群の20S付近に弱いバンド、3-メチルコランズレン投与群の23S付近に極めて強いバンドと20S付近にやや強いバンドが検出され、ddY系マウスでは3-メチルコランズレン投与群のみに20Sと23S付近にやや強いバンドが検出された (Fig. 6A, C57BL/6N系マウスの3-メチルコランズレン投与群では、23S付近の極めて強いバンドのために20S付近のバンドははっきりしないが、オートラジオグラフィの時間を変えることにより20Sのバンドの存在を確認することができる; データ不掲載)。また、MSc5の3'-非コード領域をプローブとして用いた際には、C57BL/6N系マウスで3-メチルコランズレン投与群の23S付近にのみバンドが検出され、ddY系マウスでも3-メチルコランズレン投与群のみにバンドが検出された (Fig. 6B)。また、いずれのプローブを用いた場合でも、ナフタレン投与群にはバンドは検出されなかった。

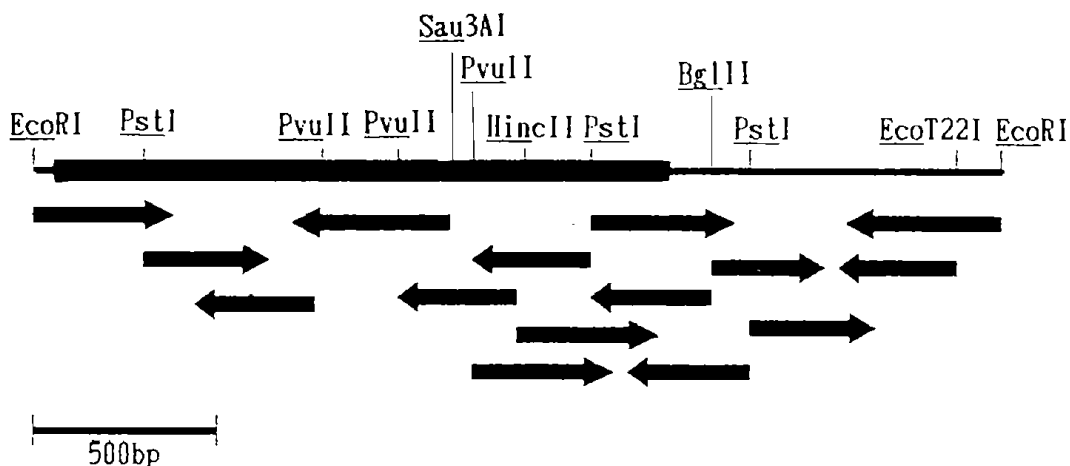


Fig. 4 Restriction map and sequencing strategy of MSc5. Thick line indicates the coding region of MSc5, and thin lines are 5'- and 3'-non coding regions. The restriction sites used for sequencing are indicated. The arrows represent the directions and distances of sequencing analyses.

CCCTAGGGTCCTAGAGAACACTCTTCACTTCACTCCCTCCTTACAGCCCAAGCAGCCACCTAGATCATGCCTTCC 75
 ATGTTATGGACTTCCAGCCTTCGTGTGTCAGCCACAGAGCTGCTCCTGGCTGTACCGGTATTCTGCCTTGGATTCTGGGTGGTCAGAGCCACA 165
MetTyrGlyLeuProAlaPheValSerAlaThrGluLeuLeuLeuAlaValThrValPheCysLeuGlyPheTrpValValArgAlaThr
 AGAACCTGGGTTCCCAAAGGCCTGAAGACTCCACCAGGGCCCTGGGGCTTGCCTTATTGGTCACATGCTGACTGTGGGAAGAACCCA 255
ArgThrTrpValProLysGlyLeuLysThrProProGlyProTrpGlyLeuProPheIleGlyHisMetLeuThrValGlyLysAsnPro
 CATCTGTCACTGACACGGCTGAGTCAGCAGTATGGGGACGTGCTGCAGATCCGCATCGGCTCCACTCCTGTGGTGGTGTGCTGAGCGGCCCTG 345
HisLeuSerLeuThrArgLeuSerGlnGlnTyrGlyAspValLeuGlnIleArgIleGlySerThrProValValValLeuSerGlyLeu
 AACACCATCAAGCAGGCCCTGGTGAGGCAGGGAGATGACTTCAAGGGCCGGCCAGACCTCTACAGCTTCACTTATCACTAATGGCAAG 435
AsnThrIleLysGlnAlaLeuValArgGlnGlyAspPheLysGlyArgProAspLeuTyrSerPheThrLeuIleThrAsnGlyLys
 AGCATGACTTTTAAACCAGACTCTGGACCCGTGTGGGCTGCCCGCCGGCCCTGGCCAGAATGCCCTGAAGAGCTTCTCCATAGCCTCG 525
SerMetThrPheAsnProAspSerGlyProValTrpAlaAlaArgArgLeuAlaGlnAsnAlaLeuLysSerPheSerIleAlaSer
 GACCCGACGTCAGCATCCTCTTGTACTTGGAGGAGCAGCTGAGCAAGGAGGCTAACTATCTCGTCAGCAAACCTCAGAAGGTGATGGCA 615
AspProThrSerAlaSerSerCysTyrLeuGluGluHisValSerLysGluAlaAsnTyrLeuValSerLysLeuGlnLysValMetAla
 GAGGTGGCCACTTTGACCCTTACAAGTATTTGGTCGTGTCAGTAGCCAATGTCATCTGTGCCATATGCTTTGGCCAACGTTATGACCAT 705
GluValGlyHisPheAspProTyrLysTyrLeuValValSerValAlaAsnValIleCysAlaIleCysPheGlyGlnArgTyrAspHis
 GATGACCAAGAGCTGCTCAGCATAGTCAATCTGAGCAATGAGTTTGGGGAGGTTACTGGCTCTGGATACCCAGCTGACTTCACTTCTGTGTC 795
AspAspGlnGluLeuLeuSerIleValAsnLeuSerAsnGluPheGlyGluValThrGlySerGlyTyrProAlaAspPheIleProVal
 CTCCGTTACCTGCCTAACTCTTCCCTGGATGCCTTCAAGGACTTGAATGATAAGTTCTACAGCTTCATGAAGAAGTTAATCAAAGAGCAC 885
LeuArgTyrLeuProAsnSerSerLeuAspAlaPheLysAspLeuAsnAspLysPheTyrSerPheMetLysLysLeuIleLysGluHis
 TACAGGACATTTGAGAAGGGCCACATCCGGGACATCACAGACAGCCTCATTGAGCATTGTGACGACAGGAAGCTGGACGAGAATGCCAAT 975
TyrArgThrPheGluLysGlyHisIleArgAspIleThrAspSerLeuIleGluHisCysGlnAspArgLysLeuAspGluAsnAlaAsn
 GTCCAGCTGTCAGATGATAAGGTCATCAGATTGTTTTGGACCTCTTTGGAGCTGGGTTGACACAGTCACAACCTGCTATCTCGTGGAGC 1065
ValGlnLeuSerAspAspLysValIleThrIleValLeuAspLeuPheGlyAlaGlyPheAspThrValThrThrAlaIleSerTrpSer
 CTCATGTACCTGGTAACCAACCCTAGGGTACAGAGAAAGATCCAGGAGGAACCTAGACACAGTGATTGGCAGAGATCGCCAGCCCGGCTT 1155
LeuMetTyrLeuValThrAsnProArgValGlnArgLysIleGlnGluGluLeuAspThrValIleGlyArgAspArgGlnProArgLeu
 TCTGACAGACCTCAGCTGCCCTATCTGGAGGCCCTCATTCTGGAGACCTTCCGGCATTATCCTTCTGTCCTTCCACCATCCCCACAGC 1245
SerAspArgProGlnLeuProTyrLeuGluAlaPheIleLeuGluThrPheArgHisSerSerPheValProPheThrIleProHisSer
 ACCACAAGAGATACAAGTCTGAATGGCTTCTATATCCCCAAGGGGTGCTGTGTCTTTGTGAACCAAGTGGCAGGTTAACCATGACCGGGAA 1335
ThrThrArgAspThrSerLeuAsnGlyPheTyrIleProLysGlyCysCysValPheValAsnGlnTrpGlnValAsnHisAspArgGlu
 CTGTGGGGTGACCCAAACAGATTCCGGCCTGAAAGGTTTCTACCCCAAGCGCACTCTGGACAAGCGCTTGAGTGAGAAGGTCACCTCTC 1425
LeuTrpGlyAspProAsnGluPheArgProGluArgPheLeuThrProSerGlyThrLeuAspLysArgLeuSerGluLysValThrLeu
 TTTGGTTTGGGCAAGCGAAAGTGCATCGGAGAGACCATTGGCCGATCGGAGGCTTTCTCTTCTCTGGCCATCTTGCTGCAGCAAATAGAA 1515
PheGlyLeuGlyLysArgLysCysIleGlyGluThrIleGlyArgSerGluValPheLeuPheLeuAlaIleLeuLeuGlnGlnIleGlu
 TTTAAGGTGCTCCAGGGGAGAAGGTGGATATGACTCCTACCTATGGGCTGACTTTAAAACACGCCCGCTGTGAACACTTCCAAGTGCAG 1605
PheLysValSerProGlyGluLysValAspMetThrProThrTyrGlyLeuThrLeuLysHisAlaArgCysGluHisPheGlnValGln
 ATGCGGTCTTCTGGTCTCAGCATCTTCAAGGCTTAGACTGTCCAGGATGCTCACCAGACCAGGTGGCTGTTCTGTGATTCAACTTTAGC 1695
MetArgSerSerGlyProGlnHisLeuGlnAla
 CAGAAACACAGATCCTGGGACATTGTGCTGCCTCCTACTTTGGACTTGTCTCTATATGCTGAACACACACTGGGCACAGCAGAGGCC 1785
 CACAGGAACCTCAGATCCTTCTCAATTTCAAGCATCAACTAGGAGATCTGAAAGGGTTAGGAGATACCTGGGCCTCAGAGAACCTCCTGAAG 1875
 AGTGCTCTGGGTGCTCCAGTGGCTAACTGGTTTGAATAACTGCAGGTTATAGCAGGATGTGCTGTTACTTTGACAAGTGGGAGCTG 1965
 CCCAGAATGGAGGGAGAAGACAGCTTAAAATCTGGCAGAGAGGTGCTTGGCACCTGCTGAGGCTAACAGCCTTCCCAAATGGTTTA 2055
 TGACACTGCATGTGGGGGGCACCTCTGTTACCCCTACATAGAAACAACAGGGTGTCTCTGCTTGCATGTCCATGTTTCTTTCAGGA 2145
 AGGGTTGAGACTTGTGTCTAGAAAGACCCAAGAACAGAGGGAGAGATTCTCTGGGCACTAAAACCAGGTCTAGAGTAAAGGAATGACTTT 2235
 TGAGACAGAGTCTTGTAGCCAGGCTGACTCTGAACTTGCTACCAAAGGAGGCCCTGGACTCCTTTTTGTTGTTGTTGTTCTACTAC 2325
 CTTACCAAGTGCTAGGATACAGTCATAGACTACTGCATCAGCTCTTGGTCTCTCTTCTTCTTACTGTATAAAATGTTTTTCTAGAAAATGT 2415
 TTGTGCCATAAGAGCTTTGTATTATGGACTGATTTTGTCTATGCATTTGTATTAGTTATACCTTAAAGAGATTTAGATAAATTTGCTAGTG 2505
 TAACAAAGAAGATTCTAACTCAAGTATTCAGAAATATATAGAAAAACCTACCTGAACATAAATAAATAATTACCTGGAATAAAAAA 2595
 AAAA 2599

Fig. 5 Nucleotide and deduced amino acid sequences of MSc5. The conserved sequence in the HR2 region in cytochrome P450 is underlined. The different nucleotide from the reported sequence of mouse P₁-450 is boxed.

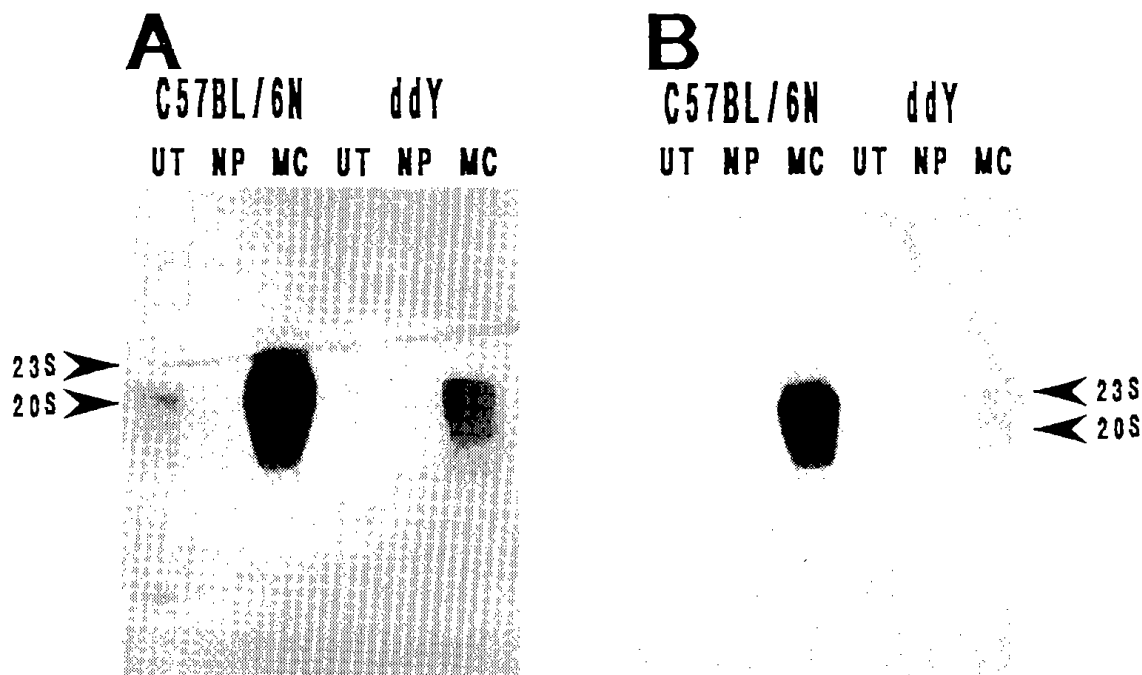


Fig. 6 Northern blot analysis of total RNA from livers in the C57BL/6N and ddY mouse strain which were treated with naphthalene, 3-methylcholanthrene and none. Twenty micrograms of total RNA from untreated-livers(UT) and livers treated with naphthalene(NP) and 3-methylcholanthrene(MC) were subjected to Northern blot analysis using the coding region(A) and the 3'-non coding region(B) of MSc5 as probes. The positions of 20S and 23S were estimated by comparing mobilities with those of rRNA in the mouse livers.

4. 考 察

イヌのP450IA1のcDNAクローンである λ Dahl1をプローブとして、マウスP450IA1のcDNA, MSc5を単離した。MSc5の全塩基配列を既報のP₁-450⁸⁾のものと比較してみると、オーバーラップしている領域内において、2,599塩基中、その違いはわずか1塩基(Fig. 5, 第2,203番目の塩基, MSc5; G, P₁-450; C)であった。しかし、我々がC57BL/6N系マウスのcDNAライブラリーを同様にスクリーニングして得たクローン(おそらくKimuraらのP₁-450と同一と思われる)について部分的に塩基配列を決定した結果では、その塩基はGであった。したがって、この塩基の違いはddY系とC57BL/6N系の系統差ではなく、むしろサンプルとしたマウスの個体レベルの違いによるものと考えられる。Kimuraら^{8,20)}はC57BL/6N系マウスとDBA/2N系マウスのP450IA2のcDNAの塩基配列を比較して、約1,850

塩基中、違いは3塩基のみであることを報告している。この報告と今回の結果を考え合わせると、同じ動物種の系統ではその塩基配列の差はほとんどないと結論される。なお、いくつかの動物種のP450IA1の推定アミノ酸配列をMSc5のものと比較するとTable Iのようになる。この結果からはマウスはラット²¹⁾に比較的近い種で、次いでヒト²²⁾, ウサギ²³⁾, イヌ¹⁰⁾の順であることがわかった。

P450IA1は3-メチルコランスレンの投与により誘導されるが、C57BL/6N系マウスはこの誘導が特に強い系統として知られている²⁴⁾。そこで、MSc5のクローニングに用いたddY系マウスについて、3-メチルコランスレンによるP450の誘導現象をノーザンブロット分析で測定した。また、3-メチルコランスレンは4環性の多環芳香族化合物であるが、さらに小さな多環芳香族化合物である2環性のナ

Table. I Percent Similarities of Deduced Amino Acid Sequences among P450IA1 cDNA Clones from Various Species.

	Mouse	Human	Dog	Rabbit	Rat
MSc5	100	80	78	77	93

フタレンでは誘導されるかどうかについても両系統のマウスで検討した。Fig. 6がその結果であるが、20Sと23Sという2種の大きさのバンド(mRNAの存在を示す)が検出された。これは、P450IA1のmRNAとP450IA2のmRNAは非常に“相同性が高い”ために、P450IA1のcDNAをプローブに使っていても、P450IA1のmRNAのみならず、P450IA2のmRNAも検出されてしまうためと考えられる。さらに、P450IA1のmRNAは約2,600塩基⁸⁾、P450IA2のmRNAは約1,800塩基⁹⁾であることから、ここに見られる2つのバンドのうち、分子量の大きな方(23S)のバンドがP450IA1のmRNAを、分子量の小さな方(20S)のバンドがP450IA2のmRNAを示していると考えられる。これらのことを確かめるために、P450IA1とP450IA2の間で相同性の比較的低い領域である3'-非コード領域をプローブとして同様な実験を行った(Fig. 6B)。その結果、23Sのバンドは同じように検出されたが、20Sのバンドは検出されなくなり、23SのバンドがP450IA1のmRNA、20SのバンドがP450IA2のmRNAと結論された。以上の結果をまとめるとTable IIのようになる。Table IIより、P450IA1について次のようなことがわかった。P450IA1は何も投与していない通常の肝臓中には両系統ともほとんど存在しないが、3-メチルコランスレンを投与されることによりC57BL/6N系マウスでは強く誘導され、大量に増産される。しかし、ddY系マウスではC57BL/6N系マウスに比較して誘導がやや弱かった。また、ナフタレンの投与ではいずれの系統でもP450IA1は誘導されなかった。

Nebertら²⁴⁾とKouriら²⁵⁾は68系統のマウスで3-メチルコランスレンによる誘導性を比較している。本研究で用いたddY系マウスは、それらの文献中のマウスの系統には含まれていないが、今回の結果により、弱い誘導性を示す系統に分類することができると思われる。また、現在、3-メチルコランスレンのような多環芳香族化合物によるP450IA1の誘導については、まず細胞内に取り込まれた多環芳香族化合物が細胞内の多環芳香族化合物結合

性因子、Ahレセプター (Aromatic hydrocarbon receptor)に結合し、次いでこの複合体が核に移行してDNAに結合し、P450などの遺伝子を活性化すると考えられている²⁶⁾。この仮説では、誘導性の有無や強弱は、多環芳香族化合物との結合の強さがその系統のAhレセプターによって異なるためと説明されている。本研究の結果をこの仮説に当てはめると、ddY系マウスのAhレセプターはC57BL/6N系マウスのAhレセプターに比べて、多環芳香族化合物への親和性が低く、そのため多環芳香族化合物による誘導が弱いのではないかと推定される。また、Ahレセプターへの親和性が非常に高い多環芳香族化合物、TCDD (いわゆるダイオキシン)は3-メチルコランスレンを投与してもP450IA1の誘導のかからないDBA/2N系マウスにP450IA1を誘導させることで知られており²⁷⁾、ddY系マウスもTCDDの投与によりP450IA1の強い誘導がかかることが予想される。

一方、P450IA2は細胞の通常の状態少量は作られており、3-メチルコランスレンの投与によってddY系マウス、C57BL/6N系マウスのいずれの場合も弱く誘導された。しかし、ナフタレンの投与はP450IA2を減少させた。

Tongら²⁸⁾はC57BL/6J系マウスにナフタレンを投与すると、肺ではP450の酵素活性が減少するが、肝臓のP450の酵素活性には影響がないと報告している。しかし、今回の実験においてDNAレベルでより詳細に調べることにより、肝臓でもP450IA2の減少が見られることが明らかとなった。

5. 結 論

多環芳香族化合物を水酸化する酵素を遺伝子工学的に多量に生産することを最終目的として、マウスより多環芳香族化合物の水酸化に関与しているP450 (P450IA1) のcDNAのクローニングを行った。そのために3-メチルコランスレン投与ddY系マウスの肝臓よりcDNAライブラリーを作成し、P450IA1のcDNA、MSc5を単離した。また、MSc5の塩基配列を全て決定することによって、同じ動物種

Table. II Induction of P450IA1 and P450IA2 in the C57BL/6N and ddY Mouse Strain by 3-Methylcholanthrene and Naphthalene.

	C57BL/6N			ddY		
	UT ^a	NP ^b	MC ^c	UT	NP	MC
P450IA1	— ^d	—	++++	—	—	++
P450IA2	+	—	++	—	—	++

^auntreated

^bnaphthalene-treated

^c3-methylcholanthrene-treated

^dnot detectable

における系統差はほとんどないことを明らかにした。また、MSc5の一部をプローブとして3-メチルコランスレン投与, ナフタレン投与, 無投与のddY系マウスおよびC57BL/6N系マウスの肝臓の全RNAを用いたノーザンブロット分析により, ddY系マウスはC57BL/6N系マウスに比較して3-メチルコランスレンでやや弱い誘導を示す系統であること, 並びにナフタレンはP450IA2を減少させる化学物質であることを明らかにした。

本研究ではP450の微生物での大量生産のための最初のステップとして, P450のcDNAを単離した。現在, 真核生物である酵母菌をこのcDNAを用いて組み換え, P450を生産させるための研究を引き続き行っている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり, イヌP450IA1のcDNAクローン(λDahl)をプローブとして御供与下さり, また実験用マウスの飼育に御協力いただきました北海道大学薬学部鎌滝哲也教授に深謝いたします。また, 有益な討論をしていただきました酪農学園大学獣医学部湯浅 亮教授, 横田 博助教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) Nebert, D. W., Nelson, D. R., Adesnik, M., Coon, M. J., Estabrook, R. W., Gonzalez, F. J., Guengerich, F. P., Gunsalus, I. C., Johnson, E. F., Kemper, B., Levin, W., Phillips, I. R., Sato, R. and Waterman, M. R. (1989) *DNA*, 8, 1-13.
- 2) Walker, N. and Wiltshire, G. H. (1953) *J.*

Gen. Microbiol. 8, 273.

- 3) Klausmeier, R. E. and Strawinski, R. J. (1957) *Bacteriol. Proc.* 18.
- 4) Davis, J. I. and Evans, W. C. (1964) *Biochem. J.* 91, 251.
- 5) Rogoff, M. H. (1957) *J. Bacteriol.* 74, 108.
- 6) Kaneko, Y., Saino, Y. and Doi, S. (1969) *J. Agric. Chem. Soc. Jpn.* 43, 21.
- 7) Patent USA 3634192; analogue: patent Canada 845101.
- 8) Kimura S., Gonzalez, F. J. and Nebert, D. W. (1984) *J. Biol. Chem.* 259, 10705-10713.
- 9) Nebert, D. W., Eisen, H. J. and Hankinson, O. (1984) *Biochem. Pharmacol.* 33, 917-924.
- 10) Komori, M., Uchida, T., Ohi, H., Kitada, M. and Kamataki, T. (1990) *Mol. Pharmacol.*, in press.
- 11) Gonzalez, F. J. and Kasper, C. B. (1981) *J. Biol. Chem.* 256, 4697-4700.
- 12) Gonzalez, F. J. and Kasper, C. B. (1982) *J. Biol. Chem.* 257, 5962-5968.
- 13) Raymond, Y. and Shore, G. C. (1979) *J. Biol. Chem.* 254, 9335-9338.
- 14) Maniatis, T., Fritsch, E. F. and Sambrook J. (1982) *Molecular cloning: A laboratory manual*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY.
- 15) Komori, M., Nishio, K., Fujitani, T., Ohi, H., Kitada, M., Miwa, S., Itahashi, K. and Kamataki, T. (1989) *Arch. Biochem. Biophys.* 272, 219-225.
- 16) Southern, E. (1975) *J. Mol. Biol.* 98, 503.

- 17) Sanger, F., Coulson, A. R., Barrell, B. G., Smith, A. J. and Roe, B. A. (1980) *J. Mol. Biol.* **143**, 161-178.
- 18) Nebert, D. W. and Gelboin, H. V. (1968) *J. Biol. Chem.* **243**, 6242-6249.
- 19) Gotoh, O., Tagashira, Y., Iizuka, T. and Fujii-Kuriyama, Y. (1983) *J. Biochem. (Tokyo)*, **93**, 807-817.
- 20) Kimura, S. and Nebert, D. W. (1986) *Nucl. Acids Res.* **14**
- 21) Yabusaki, Y., Shimizu, M., Murakami, H., Nakamura, K., Oeda, K. and Ohkawa, H. (1983) *Nucl. Acids Res.* **12**, 2917-2928.
- 22) Jaiswal, A. K., Gonzalez, F. J. and Nebert, D. W. (1985) *Science* **228**, 80-83.
- 23) Kagawa, N., Mihara, K. and Sato, R. (1987) *J. Biochem. (Tokyo)* **101**, 1471-1479.
- 24) Nebert, D. W., Jensen, N. M., Shinozuka, H., Kunz, H. W. and Gill III, T. J. (1982) *Genetics* **100**, 79-87.
- 25) Kouri, R. E. and Nebert, D. W. (1977) in *Origins of Human Cancer*, vol. 4, 811-835.
- 26) Nebert, D. W., Eisen, H. J., Negishi, M., Lang, M. A. and Hjelmeland, L. M. (1981) *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **21**, 431-462.
- 27) Poland, A. P., Glover, E., Robinson, J. R. and Nebert, D. W. (1974) *J. Biol. Chem.* **249**, 5599-5606.
- 28) Tong, S. S., Hirokata, Y., Trush, M. A., Mimnaugh, E. G., Ginsburg, E., Lowe, M. C. and Gram, T. E. (1981) *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **160**, 944-950.

**Structural analysis of cytochrome P450 cDNA
in the Cyp1A1 from the ddY mouse strain :
sequence similarity to P₁-450 cDNA and induction
by 3-methylcholanthrene and naphthalene**

Satoru OHGIYA, Kan HAMABUCHI, Kozo ISHIZAKI
and Nariko SHINRIKI

A full-length clone of P450IA1 cDNA was isolated from the ddY mouse strain and sequenced. The nucleotide sequence was identical to the reported sequence of the mouse P₁-450 cDNA except for a nucleotide in the 3'-non coding region. From a sequencing analysis of a cDNA clone isolated from the C57BL/6N strain in parallel, it was shown that the discrepancy was not due to the difference in the strains but allelic variants. Northern hybridization analysis of total RNA from livers of the ddY and C57BL/6N strains which were treated with 3-methylcholanthrene, naphthalene and none, demonstrated that the Cyp1A1 gene in the ddY strain was weakly induced by 3-methylcholanthrene comparing with that in the C57BL/6N strain, and naphthalene did not induce the Cyp1A1 gene even in livers in the C57BL/6N strain but potentiated to depress the Cyp1A2 gene in the mouse livers.

北海道工業開発試験所報告
第 51 号

平成3年3月25日印刷
平成3年3月25日発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 北海道印刷企画株式会社
札幌市中央区南6条西24丁目
電話 011 (562) 0 0 7 5

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

No. 51 March 1991

Contents

- The Flow Regime and Transport Phenomena of Three Phase Fluidized Bed (1)
Kunihiro Kitano and Koji Ikeda
- Gas Holdup in the Coal Liquefaction Reactor of 0.1ton/day Bench Scale Unit..... (15)
Kiyoshi Idegawa, Hideo Narita, Hiroshi Nagaishi
Tuyoshi Kotanigawa, Ryoichi Yoshida, Takashi Fukuda
Tadashi Yoshida, Shinichi Yokoyama, Mituyoshi Yamamoto
Akiyoshi Sasaki, Toshimasa Hiram, Shigeru Ueda and
Yosuke Maekawa
- A New Method for Dewatering and Improvement in Heating Value of Peat by
Heated Oil Treatment..... (23)
Yoneshiro Tazaki, Hideo Hosoda, Midori Yumiyama, Senji Honma,
Kunihiro Kitano, Shigeo Chiba, Shohei Takeda, Minoru Tomita,
Junichi Kawabata and Satoru Suzuki
- Oil Recovery from Polyethylene Waste by Two-Stage Catalytic Decomposition ... (29)
Kiyoshi Saito
- IMPROVEMENT OF THE SEASONAL PERFORMANCE FACTOR OF VARIABLE
COMPRESSION HEAT PUMP SYSTEM FOR COLD REGIONS (47)
Isamu Tamura, Hiroshi Taniguchi,
Kazuhiko Kudo and Sogo Sayama
- Formation of Ti-Ni Intermetallic Compound by Exothermic Fusion Reaction..... (55)
Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa,
Hidero Unuma and Yoshinobu Ueda
- Generation of Electromotive Force in Nafion-water System by Ultraviolet
Beam Irradiation (65)
Tomiki Takahashi, Mikio Morita and Masao Hino
- Structural analysis of cytochrome P450 cDNA in the Cyp1A1 from the ddY
mouse strain : sequence similarity to P₁-450 cDNA and induction by
3-methylcholanthrene and naphthalene (71)
Satoru Ohgiya, Kan Hamabuchi, Kozo Ishizaki
and Nariko Shinriki
-

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2J6-17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Japan