

気泡塔型バイオリアクターの解析と設計

平成 8 年 3 月

吉本 啓二

目 次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 本研究に関する従来の研究	1
1.2 本研究の目的と内容	5
第2章 懸濁気泡塔における粒子浮遊限界ガス空塔速度	10
2.1 緒言	10
2.2 実験	11
2.3 粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g.c}$ に及ぼす操作条件の影響	11
2.3.1 粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g.c}$	11
2.3.2 粒子濃度 C_s 、液粘度 μ_L 、静止スラリー層高 L_s の影響	15
2.3.3 単一粒子の終末速度 u_t の影響	15
2.4 $u_{g.c}$ の相関	15
2.4.1 相関パラメーター K の定義	15
2.4.2 次元解析	18
2.4.3 L_s/D_T の影響	19
2.4.4 Re の影響	19
2.4.5 ρ_P/ρ_L の影響	22
2.4.6 Fr 、 d_P/D_T 、 C_s/ρ_P の影響	22
2.4.7 実測値と計算値の比較	25
2.5 結言	28
第3章 3針式電気抵抗探針による懸濁気泡塔内の気泡群の挙動の解析	32
3.1 緒言	32
3.2 実験	33
3.3 解析法	36

3. 3. 1	出力信号波形	36
3. 3. 2	気泡の通過頻度、ガスホールドアップ、気泡上昇 速度及び気泡中心高さの決定	36
3. 4	結果及び考察	39
3. 4. 1	気泡中心高さ及び気泡上昇速度の頻度分布	39
3. 4. 2	気泡群特性値の半径方向分布	41
(1)	気泡通過頻度 f	41
(2)	ガスホールドアップ ε_G	41
(3)	平均気泡中心高さ L_B	44
(4)	平均気泡上昇速度 u_B	44
(5)	塔形式の影響	44
3. 4. 3	ガス空塔速度 u_G の推算	44
(1)	局所気泡諸特性値間の関係	44
(2)	局所ガス空塔速度 $u_{G,r}$ の推算	47
(3)	ガス空塔速度の計算値と実測値の比較	53
3. 5	結言	53
第4章	グルコースオキシダーゼによるグルコースの空気酸化反応 を用いる酸素移動特性の測定	57
4. 1	緒言	57
4. 2	G O 反応を用いる酸素移動特性の決定	58
4. 2. 1	遊離G O 反応の速度式と速度パラメータ	58
4. 2. 2	固定化G O の反応の速度式	59
4. 2. 3	気液間物質移動容量係数 k_{La}	59
4. 2. 4	固液間酸素移動係数 $k_{s.o}$	60
4. 3	実験	61
4. 3. 1	実験材料	61
4. 3. 2	実験装置及び方法	61
4. 4	反応速度パラメータ	64
4. 4. 1	遊離G O 反応	64

4.4.2	固定化GO反応	64
4.5	気液間物質移動容量係数 k_{La}	66
4.5.1	気液系の k_{La}	66
4.5.2	気液固系の k_{La}	72
4.6	固液間酸素移動係数 $k_{s.o}$	72
4.6.1	通気攪拌槽での $k_{s.o}$	72
4.6.2	ドラフト管付気泡塔での $k_{s.o}$	77
4.7	結言	77
第5章 懸濁気泡塔における固定化酵素反応操作の解析		81
5.1	緒言	81
5.2	総括反応速度解析	82
5.2.1	グルコースオキシダーゼの反応	82
5.2.2	総括反応速度論モデル	82
5.2.3	k_{La} の算出式の誘導	83
5.2.4	$k_{s.o}$ の算出式の誘導	85
5.3	実験	85
5.3.1	実験材料	85
5.3.2	実験装置及び方法	86
5.4	物質移動特性の決定	91
5.4.1	気液間物質移動容量係数 k_{La}	91
5.4.2	固液間酸素移動係数 $k_{s.o}$	91
5.5	反応経過に及ぼす操作条件の影響(N-BC)	91
5.6	反応速度論モデルの実験的検討	98
5.7	本反応速度論モデルのN-BCでの反応操作への適用性	98
5.8	最適反応操作条件	100
5.8.1	活性低下を考慮した最適反応操作条件の探索	100
5.8.2	最適反応操作条件の検討	100
5.9	他のグルコン酸生産プロセスとの比較	104
5.10	結言	104

第 6 章 結論	108
研究発表論文	111
謝辞	113

第1章 緒論

1.1 本研究に関する従来の研究

バイオ生産プロセスは、環境保護、省資源、省エネルギーの観点から重要である。酵素、微生物及び動植物細胞など生物材料の持つ優れた物質変換機能を利用して有用物質を生産するための最適な場を与えるものがバイオリアクターである。バイオリアクターの合理的な設計、操作のためには、生物材料の至適条件、生物変換機構及び速度などの特性を把握し、これに適合した装置形式を選定、開発する必要がある。バイオリアクター内の操作状態としては、一般に空気、炭素源など栄養物質を含む培地及び生体触媒の気-液-固3相が、温度、濃度、pHなどの至適条件に装置内で一様に維持され、かつ雑菌汚染が防止されなければならない。このような要求に見合う装置形式として、通気攪拌槽や気泡塔が挙げられる。

気体、液体及び固体の3相を同時に接触させて反応させる操作は、油脂の水素添加、有機物の液相空気酸化あるいはFisher-Tropsch反応など古くから工業的に行われている。近年では、重質油の接触操作、石油化学工業、石炭の液化、脱硫プロセス、微生物、酵素を利用する生化学工業、廃水処理など広い分野でその重要性が増している。このような気-液-固系反応器は、固体粒子固定型と粒子懸濁型に大別される。前者の代表例は、固定した触媒粒子層の間を気体や液体が向流あるいは並流に流れ、液体は粒子表面を膜上となって流下する充填塔型反応器である。後者については、気体の吹き込みあるいは機械的攪拌によって粒子を液中に分散させるスラリー反応器がその代表例である。粒子の分散を気泡吹き込みのみによって行う形式のものが、懸濁気泡塔であり、固体粒子固定型に比べて気-液-固相間の良好な接触状態を得ることが可能である。

懸濁気泡塔は、攪拌槽と比較して攪拌翼による機械的攪拌を行わず、ガスの吹き込みによる気泡群のみによって固体粒子の浮遊攪拌を行い構造が簡単であることから、大型化に伴う所要動力や設置面積の低減が期待でき、また雑菌汚染対策などが容易であり、バイオリアクターとして優れた特徴をもっている。最近、バイオテクノロジーの発展と関連し、発酵装置、大量培養装置として注目され、研究が活発になってきている¹⁾。

懸濁気泡塔を反応装置またはバイオリアクターとして利用するためには、合理的な装置、操作の設計の基礎として、ガスホールドアップ、気泡径、気泡上昇速度、粒子浮遊限界ガス空塔速度など流動特性、気液間物質移動容量係数、気液界面積、固液間物質移動係数などの物質移動特性および生化学反応速度、生体触媒の活性と安定性などの反応特性について研究する必要がある。

懸濁気泡塔は、液中に固体粒子を懸濁させる装置形式によって、2つの形式に分けられる。構造が簡単な標準型気泡塔(以下、本論文ではN-BCと略記する)と、粒子を塔内に一様に懸濁させるために有利な液循環流を生じさせるエアリフト型気泡塔がある。エアリフト型気泡塔は、ドラフト管をもつ内部循環式エアリフト型気泡塔(以下、本論文ではILC-BCと略記する)および外部循環流路をもつ外部循環式エアリフト型気泡塔(以下、本論文ではELC-BCと略記する)に大別される(第5章の Fig.2を参照)。

気泡塔内の気液の流動状態について、N-BCは均一気泡流、チャーン乱流(合一気泡)と気泡径が塔径と等しくなった状態であるスラグ流に分けられる²⁾。Deckwerら³⁾、室山ら⁴⁾は、各流動状態の相対的な関係を表す状態図を示している。これによると懸濁気泡塔は気泡の攪乱作用のみで粒子層の浮遊状態を維持することが可能な流動状態を示すとなっており、液流速は、粒子の沈降速度に対して比較的小さいため、塔底から高さ方向に粒子濃度が希薄になっていく濃度分布が形成される。N-BCは通常チャーン乱流領域となることが多い。したがって、塔内では塔中央部における気泡の上昇流と塔壁付近の下降流が同時に存在し複雑な流動状態となっている。これに粒子が加わることにより、気泡の合体、分裂などの気泡間相互作用が促進され、さらに気泡群の挙動が複雑化される。このため、気液系の場合に比べて気液固系である懸濁気泡塔の流動状態の十分な解明が行われていない。塔に吹き込まれるガスによるエアリフト作用により、液またはスラリーを強制的に循環させるエアリフト型気泡塔は、N-BCに比べて小さいガス流速で粒子を浮遊させることができる。ILC-BCにおいて、一般にドラフト管部で上昇流、環状部で下向流の安定な循環流が生じる。ELC-BCにおいてもループ型構造のため、塔本体で上昇流、外部循環流路で下向流を生じる。このため、気泡は液循環流に同伴して上昇し、均一気泡流となる場合が多い⁵⁾。固体粒子は完全浮遊後、液循環流に同伴して循環するため、ELC-BCで

は、塔内に均一な粒子分散を得ることができる。ELC-BCに比べて循環流速の小さいILC-BCは、粒子沈降速度と液循環流速の関係、塔底の形状によって粒子濃度分布が形成されることがある⁶⁾。ILC-BCの流動特性に関する研究は比較的活発に行われているが、ELC-BCは、最近行われつつあるのが現状である⁶⁾。

懸濁気泡塔を反応装置として利用するために塔内に仕込んだ全粒子を完全に浮遊させるための粒子浮遊限界ガス空塔速度を知ることは重要である。粒子浮遊限界ガス空塔速度について、N-BCでは、多くの研究が報告されているが⁷⁻¹⁸⁾、各研究者の相関式による限界ガス空塔速度の値には大きな差異がある¹²⁾。これは、この塔形式における気泡、液体、固体間の複雑な相互作用のため、各相関式の適用範囲が限られているためと考えられ、実用的に十分な相関域は得られていない。ILC-BCにおいて、装置特性の研究が比較的活発に行われているが、粒子浮遊限界ガス空塔速度については小出ら¹⁹⁾が塔底部の幾何学的形状、液および粒子物性を考慮した相関式があるにすぎない。ELC-BCにおいての研究はあまり見当たらない。

粒子完全浮遊後の気泡群の挙動は各相間の物質移動などを支配する重要な因子である。しかし、粒子群が存在する気液固系での気泡群の挙動は、気液系の場合に比べて複雑なため十分解明されていない。これは、気泡群の挙動を的確に把握していないためと考えられる。気泡群の挙動を調べるための測定対象として、ガスホールドアップ、気泡径、気泡上昇速度などがあり測定法は多種多様であるが、粒子群の存在のため、気-液-固3相に適用するには困難なものが多い。このうち、電気抵抗探針法は、測定位置に挿入した針電極と塔内の適当な位置に設置した大電極の間に電圧をかけると、電極の面積が極端に違うことから電流値は、針電極近傍の流体の電気伝導度に依存して変化する。したがって、針電極が気泡に覆われている場合と液に覆われている場合を区別することができる。この測定法は構造が簡単で、探針の強度の点からも激しい流動場や液中に固体粒子が混入している場合にも使用できる懸濁系に適した測定法である。しかし、気液が激しく攪拌されている場合の気泡径や、気泡上昇速度の検出では、上下のプローブにおける同一気泡による信号の同定が難しいという課題がある。電気抵抗探針法を用いて気泡群の挙動を追跡した研究は多くある²⁰⁻²⁷⁾が、ほとんどがN-BCの場合で、しかも均一気泡流の状態を生じやすい液相

連続操作による気液系または気液固系、液回分式の気液系についてであり、気泡群挙動の複雑な液回分式の気液固系での研究は見当たらない。ILC-BC及びELC-BCの場合の気泡群の挙動についての研究はほとんどない。

電気抵抗探針法による測定値は、局所値のみを与えるため、これらの結果を塔全体の挙動を表す特性値(平均ガスホールドアップ、平均気泡径、平均気泡上昇速度など)に結びつける必要があるが、関連する報告はほとんど見当たらない。

つぎに物質移動特性について、懸濁気泡塔では、気液間の総括移動過程に対してガス側抵抗が無視できるので、気液間物質移動容量係数が重要な因子となる。気液系気泡塔で得られた関係は、懸濁気泡塔の気液間物質移動容量係数を検討するさいに重要であるが、固体粒子の存在のため気泡の特性が変化するため、複雑になる。気液間物質移動容量係数に関する研究は、N-BC^{2,8)}、ILC-BC^{2,9)}ともに多く報告されている。しかし、それらの適用においては、それぞれの研究の実験条件、特に液物性を考慮して、その範囲内で用いる必要があり、これは実験的な相関式の難点である。ELC-BCにおける物質移動特性の研究はさらに少ない⁵⁾。

一方、固液間物質移動係数における研究は少なく、N-BCでは、Kolmogoroffの局所等方性乱流から導かれるエネルギー逸散速度を用いて、川村ら^{3,0)}、Sanoら^{3,1)}、Sangerら^{3,2)}及びCalderbankら^{3,3)}によって相関式が導かれているが、各相関式からの計算値には大きな差異がある。通常、測定法として採用されている固体粒子の物理溶解法は平衡に達するのが極めて速いため、高粒子濃度条件下では、適用できない。したがって、細胞や固定化ゲル粒子の濃度が高くて様々な共存物質の影響を受ける培養系に対応できる一般的な固液間物質移動係数の測定法の開発が望まれている。

懸濁気泡塔を用いた反応操作設計を定量的に扱った研究は、ILC, ELC-BCでは比較的多い¹⁾が、N-BCでは実用例が多いにもかかわらず、あまり見あたらず、あまり見あたらずGovindarao^{3,4)}の理論的研究及びKölbell^{3,5)}らの研究があるに過ぎない。

Govindaraoは1次不可逆反応の場合について各相の混合特性を考慮して解析し、固相は完全混合であるという通常の仮定は妥当でないことを指摘しているが、実験的に明らかにされていない。最近では、Ponsら^{3,6)}によるバクテリアを

用いてキサントガム生産やTramperら³⁷⁾によるバクテリアを用いた廃水処理の報告がある。しかし、これらの研究は限られた操作条件での反応経過や生産性などを報告しているにすぎず、流動、物質移動特性に基づいた反応操作特性の定量的な解析がされていないため、最適な装置形式や、操作方式、操作条件、さらにはスケールアップについて十分な知見が得られていない。

1. 2 本研究の目的と内容

本研究では、懸濁気泡塔をバイオリアクターとしてとらえ操作、設計するために、流動特性、物質移動特性および反応操作特性について検討した。まず、気-液-固系の各相間の接触効率を支配する重要な設計因子である粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ を検討した。装置形式、流動特性の全く異なるN-BCとELC-BCを用いて $u_{g,c}$ を測定、比較し、簡単で適用範囲の広い相関式を得ることを試みた。粒子完全浮遊後の塔内の流動状態は気液系に比べて、粒子の存在により複雑になる。そこで各相の挙動を決定する基本因子である気泡群の挙動を調べるために、電気抵抗探針法を用いて気泡群を追跡した。流動状態に及ぼす粒子群の影響を考慮して出力波形を解析し、気泡群特性値を求めた。つぎに気液間及び固液間の物質移動特性を調べるために、共存物質の多い培養系で使用できる物質移動係数の測定法の確立を目的とした。反応器は小型で粒子を浮遊させやすい攪拌槽とILC-BCを使用した。これらの知見を基礎として、実際のバイオプロセスの解析と設計を行うために必要な基本的因子を決定し、合理的で信頼性のある速度論モデルの確立を試みた。さらに確立した速度論モデルのN-BCでの反応操作に対する適用性を調べ、最適反応操作条件の探索を行った。各章での詳細は、つぎの通りである。

第1章では、本研究に関する従来の研究と問題点を整理したのち、本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、良好な気-液-固接触効率を達成するためによく用いられる気泡塔内の各相間の接触効率を支配する重要な設計因子である粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ について検討した。粒子浮遊限界ガス空塔速度は、気泡塔内の気泡、液体、固体間の複雑な相互作用のために各研究者の相関式による粒子浮遊限界ガス空塔速度の値には大きな差異がある。そこで、粒子浮遊限界ガス空塔

速度の合理的な相関式を得るために粒子浮遊の第一義的な因子である気泡流動に伴い発生する液速度に着目した。まず、流動状態の全く異なるN-BCとELC-BCを用いて気泡塔の規模、ガス分散器の形状、気体、液体及び固体の物性、固体粒子の濃度などを広範囲に変化させて粒子浮遊限界ガス空塔速度を実測した。つぎに粒子浮遊限界ガス空塔速度に及ぼす液速度の影響を考慮するために、ガスの吹き込みのみによって大きな液循環流が得られ、これに粒子を同伴させて流動させやすい外部循環式エアリフト型気泡塔での粒子循環開始液空塔速度に着目し、このときの限界ガス空塔速度 $u_{g,c}^*$ を基準として、標準型懸濁気泡塔における $u_{g,c}$ と比較することにより、簡単で適用範囲の広い $u_{g,c}$ の相関式を得た。

第3章では、バイオリアクターの操作、設計のために必要な気-液-固各相の挙動を決定する基本因子である気泡群の挙動を調べることを目的とした。

気泡のサンプリングを正確に行なえるようにした3針式電気抵抗探針を製作使用し、液回分式での激しい気液固3相流動下での出力信号の解析法を確立して、局所での気泡群の挙動を粒子群の完全浮遊状態下⁹⁾で測定した。流動状態が異なる標準型気泡塔と、外部循環式エアリフト型気泡塔を用いて、液と粒子の物性、操作条件を変化させて、各半径位置で気泡の大きさと、上昇速度の分布、ガスホールドアップ、気泡通過頻度を求め、気液系の場合の結果とも比較して気泡群の挙動を考察した。さらに、これら気泡特性値の間の関係を用いて求めたガス空塔速度の値を実測値と比較検討した。

第4章では、バイオリアクターの設計やスケールアップのために重要な因子である気液間物質移動容量係数 $k_{L,a}$ 及び固液間物質移動係数 $k_{s,o}$ を培養槽のような複雑な液組成や高い酸素移動速度を有する系で迅速、簡便、正確に測定する方法の確立を目的とした。

反応は、酵素の基質特異性のため反応速度が共存物質の影響を受けにくく、再現性の良さが期待できるグルコースオキシダーゼ(GO)を触媒とするグルコースの酸素酸化反応を用いた。まず $k_{L,a}$ の測定法を確立するために、各種共存物質の反応速度に及ぼす影響を調べた。次に、粒子を浮遊させやすい小型の通気攪拌槽とドラフト管付気泡塔において本定常法によって $k_{L,a}$ を測定し、物理吸収による結果と比較検討し、さらに各種物質が共存する系への適用性を調べ

た。一方、 k_s の測定法を確立するために、まずアルギン酸カルシウムゲルに包括固定化したGO粒子の反応速度式を、遊離のGOの反応速度式に活性利用率を考慮した形で表した。つぎに、上記の接触装置において k_{La} 値、反応速度式及び固定化GOゲル粒子懸濁下でのDOの定常濃度を用いて k_s 値を決定し、物理溶解系による結果と比較検討した。

第5章では、前章まで得られた流動特性や各相間の物質移動特性に関する知見に基づき、生化学反応プロセスを決定する基本因子を解明して速度論モデルを導き、これの懸濁気泡塔への適用性を調べ、最適反応操作条件を決定することを目的とした。反応系としては、前章と同じグルコースオキシダーゼ(GO)によるグルコースの酸化反応を用い、グルコン酸生産プロセスとして扱った。副生する過酸化水素を分解するために失活しやすいカタラーゼの代わりにPd微粒子を用い、これとGOをアルギン酸カルシウムゲルビーズに固定化した。速度論モデルの検証のために必要なゲル粒子の有効係数 α 、気液間物質移動容量係数 k_{La} 、固液間物質移動係数 k_s は第4章で確立した方法によって決定した。複雑な流動状態の標準型気泡塔の物質移動特性や反応特性を解明するために、流動特性を規定しやすい内部循環式及び外部循環式エアリフト型気泡塔を用いて速度論モデルの検証を行った。ゲル粒子の活性低下とグルコン酸の生産性を同時に考慮して最適反応操作条件の決定法を提出した。また、本プロセスと既存の他のプロセスとの比較を行った。

第6章では、本研究において得られた結果を総括し、今後の研究課題について触れた。

Literature cited

- 1) Kojima, E.: "Kagaku Kogaku Simposium Series 22", p.141 (1990)
- 2) Maruyama, T., N.Taoka and T.Mizushima: Kagaku Kogaku, 46, 312 (1982)
- 3) Deckwer, W-D., Y.Louisi, A.Zaidai and M.Ralek : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, 699 (1980)
- 4) Muroyama, K., K.Hashimoto, T.Kawabata and M.Shioda: Kagaku Kogaku Ronbumshu, 4, 622 (1978)
- 5) Nakao, K.: Japanese J. Multiphase Flow, 5, 303 (1978)
- 6) Nakao, K.: "Kagaku Kogaku Simposium Series 22", p.90 (1990)
- 7) Abraham, M., A.S.Khare, S.B.Sawant, and J.B.Joshi : Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1136 (1992)
- 8) Furchner, B. and A.Mersmann: Chem.-Ing.-Tech., 55, 972 (1983)
- 9) Heck, J. and U.Onken: Chem.-Eng.-Tech., 11, 335 (1988)
- 10) Imafuku, K., T.Y.Wang, K.Koide and H.Kubota: J. Chem. Eng. Japan, 1, 153 (1968)
- 11) Kato, Y.: Kagaku Kogaku, 27, 7 (1963)
- 12) Koide, K., T.Yasuda, S.Iwamoto and E.Fukuda: J. Chem. Eng. Japan, 16, 7 (1983)
- 13) Kojima, H. and K.Asano: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 46 (1980)
- 14) Nakamura, M., K.Hioki, A.Takahashi, H.Tanahashi and S.Watarai: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 4, 473 (1978)
- 15) Narayanan, S., V.K.Bhatia and D.K.Guha: Can. J. Chem. Eng., 47, 360 (1969)
- 16) Roy, N.K., D.K.Guha and M.N.Rao: Chem. Eng. Sci., 19, 215 (1964)
- 17) Sauer, T. and D.-C.Hempel: Chem.-Eng.-Tech., 10, 180 (1987)
- 18) Smith, D.N., J.A.Ruether, Y.T.Shah and M.N.Badgajar: AIChE J., 32, 426 (1986)
- 19) Koide, K., K.Horibe, H.Kawabata and S.Ito: J. Chem. Eng. Japan, 17, 368 (1984)
- 20) Burgess, J.M. and P.H.Calderbank: Chem. Eng. Sci., 30, 743-750, 1107 (1975)
- 21) Fukuma, M., K.Muroyama and A.Yasunishi: J. Chem. Eng. Japan, 20, 28 (1987)
- 22) Hills, J.H.: Trans. Inst. Chem. Eng., 52, 1 (1974)
- 23) Koide, K., S.Morooka, K.Ueyama, A.Matsuura, F.Yamashita, S.Iwamoto, Y.Kato, H.Inoue, M.Shigeta, S.Suzuki and T.Akehata: J. Chem. Eng. Japan, 12, 98 (1979)
- 24) Rigby, G.R., G.P.Van Blockland, W.H.Park and C.E.Capes: Chem. Eng. Sci., 25, 1729 (1970)

- 25) Ueyama, K. and T. Miyauchi: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 19-23, 115-121 (1977)
- 26) Yamashita, F., Y. Mori and S. Fujita: J. Chem. Eng. Japan, 12, 5-9 (1979)
- 27) Yasunishi, A., M. Fukuma and K. Muroyama: J. Chem. Eng. Japan, 19, 444-448 (1986)
- 28) Muroyama, K.: "Kagaku Kogaku Symposium Series 22", p. 70 (1985)
- 29) Matsuura, A. and K. Koide: "Kagaku Kogaku Symposium Series 22", p. 93 (1985)
- 30) Kawamura, K. and T. Sasano: Kagaku Kogaku, 29, 693 (1965)
- 31) Sano, Y., N. Yamaguchi and T. Adachi: J. Chem. Eng. J., 7, 255 (1974)
- 32) Sanger, P. and W-D. Deckwer: Chem. Eng. J., 22, 179 (1981)
- 33) Calderbank, P. H. and M. Moo-young: Chem. Eng. Sci., 16, 39 (1961)
- 34) Govindarao, V. M. H.: Chem. Eng. J. 9, 229 (1975)
- 35) Kolbell, H., D. Klotzer and H. Hammer: Chemie-Ing-Techn., 43, 103 (1971)
- 36) Pons, A., C. G. Dussap and J. B. Gro: Biotechnol. Bioeng., 33, 394 (1989)
- 37) Tramper, J. and D. R. J. Grootjen: Enzyme Microb. Technol., 8, 477 (1986)

第2章 懸濁気泡塔における粒子浮遊限界ガス空塔速度

2.1 緒言

標準型気泡塔は構造が簡単で、塔底から吹き込まれた気泡によって生ずる液流れが、粒子径や粒子密度が比較的小さい粒子を分散浮遊させて良好な気-液-固接触効率を達成するためによく用いられる。その際、仕込んだ全粒子を完全浮遊させるための粒子浮遊限界ガス空塔速度を知ることが重要である。

粒子浮遊限界ガス空塔速度についての研究は多くなされているが^{1-3, 5-9, 13, 16-18}、各研究者の相関式による限界ガス空塔速度の値には大きな差異がある⁷⁾。これは気泡塔における気泡、液体、固体間の複雑な相互作用のため、各相関式の適用範囲が限られているためと考えられる。粒子浮遊限界ガス空塔速度は、粒子の浮遊に必要な静圧とガス空塔速度との関係より求められることが多い。この関係は、ガス空塔速度を増加させて測定する場合と減少させる場合とで異なり、顕著なヒステリシスを示す場合がある³⁾。しかし、Abrahamら¹⁾によればヒステリシスによる限界ガス空塔速度の差は5%以内であるこれまでの結果によると、ガス空塔速度を増加させて測定する方法では限界ガス空塔速度の粒子濃度依存性はかなり大きい^{13, 16)}、減少させて測定する方法ではそれが小さくなっている傾向^{5, 7, 17)}が認められる。粒子浮遊限界ガス空塔速度の合理的な相関式を得るために、粒子浮遊の第一義的な因子として気泡流動に伴う液速度に着目した報告^{2, 13, 17)}もあるが、標準型気泡塔内の流動は複雑なため、粒子浮遊に必要な液空塔速度を測定することは困難であり、実用的に十分な相関式は得られていない。

本研究では、標準型気泡塔の塔高と塔径の比およびガス分散器の形状を変化させ、さらに広範囲の粒子と液の物性について限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ を実測した。つぎに粒子浮遊限界ガス空塔速度に及ぼす液速度の影響を考慮するために、ガスの吹き込みのみによって大きな液循環流が得られ、これに粒子を同伴させて流動させやすい外部循環式エアリフト型気泡塔での粒子循環開始液空塔速度^{11, 12)}に着目し、このときの限界ガス空塔速度 $u_{g,c}^*$ を基準として、標準型懸濁気泡塔における $u_{g,c}$ と比較することにより、簡単に適用範囲の広い $u_{g,c}$ の相関式を得ることを目的とした。

2.2 実験

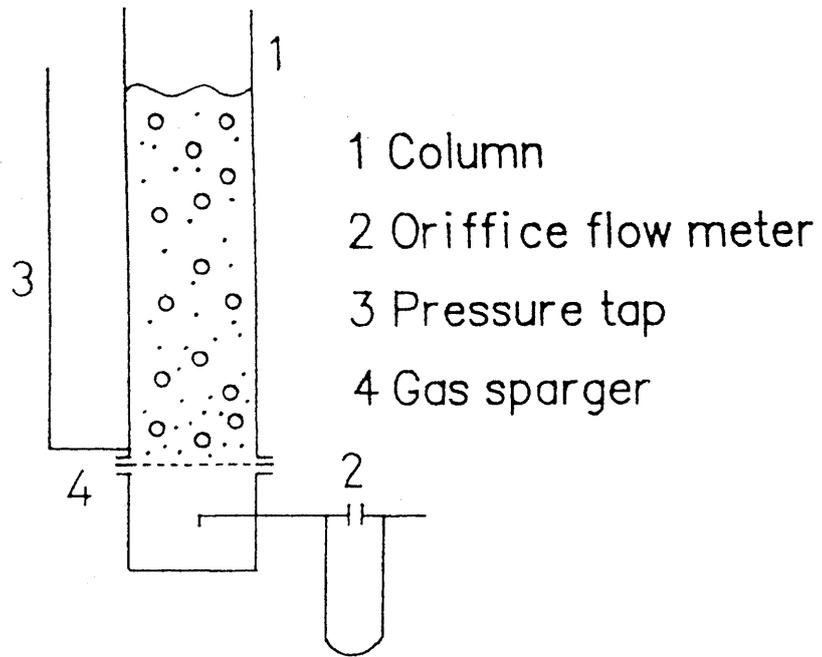
Fig.1(a)は気泡塔の概略図を示す。気泡塔は透明アクリル樹脂製で塔径0.05、0.1、0.19m、それぞれの塔高は1.0、1.2、1.8mである。 $u_{g,c}$ のガス分散器付近での液流れへの依存性を調べるために、塔底部の形状はFig.1(b)に示すように、4つの形式に変化させ、ガス分散器の開孔比は全形式とも0.3%とした。ガス分散器の詳細をTable 1に示す。

塔内に所定の粒子濃度 C_s に調整した所定量のスラリーを仕込み、所定のガス空塔速度 u_g で塔内の流動状態が定常状態に達した後、ガス分散器直上の塔壁に取り付けたマンメーターにより塔内の静圧を、マンメーター内の液面が定常位置を示すことを確認して実測した。CMC水溶液ではこの液位の応答が遅いため特に注意した。 $u_{g,c}$ は、マンメーターによって測定した通気時と無通気時の静圧の差から求めた粒子の浮遊に必要な静圧 ΔP の u_g による変化曲線の屈曲点から決定した^{5,7)}。気体は空気、液体には水道水と液粘度を2~30mPa·sに変化させたニュートン流体とみなせる低濃度のCMC水溶液を用いた。固体粒子は、Table 2に示すように4種類の粒子(ガラス粒子、イオン交換樹脂粒子、ナイロンチップ、ASチップ)を用い、粒子径、粒子密度を広範囲に変化させた。操作温度は、 $293\pm 2K$ とした。

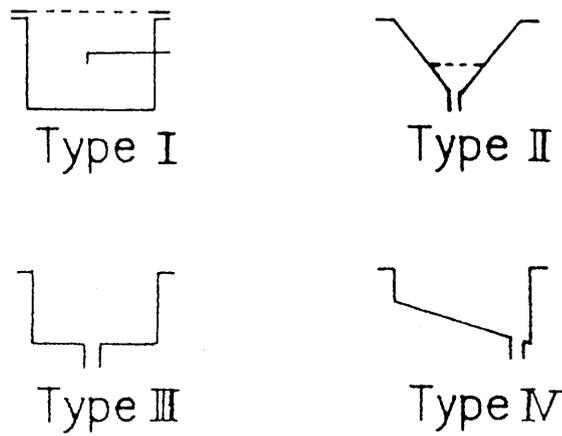
2.3 粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ に及ぼす操作条件の影響

2.3.1 粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ の決定

Fig.2(a)は、Type Iのガス分散器を用いた場合の粒子の浮遊に必要な静圧 ΔP の u_g による変化を示す。ここでは全粒子が完全浮遊した状態から u_g を減少させて測定した曲線の屈曲点から $u_{g,c}$ を決定した。なお、この測定後 u_g を増加させて測定した曲線は先の結果と大差はなく、本測定法では顕著なヒステリシスは認められなかった。両方法による $u_{g,c}$ 値の差は、5%程度であった¹⁾
Fig.2(b)は、粒子が完全浮遊した状態から u_g を減少させたときの流動状態を、Fig.2(a)の各領域について示した模式図である。領域Aでは全粒子が完全に浮遊しており ΔP はほぼ一定値を示す。ついで、領域Bから領域Cに到る間に塔底部に浮遊粒子が堆積し始め、領域Cでは粒子はガス分散器上に堆積層を形成



(a) Bubble column



(b) Gas spargers

Fig.1 Experimental apparatus

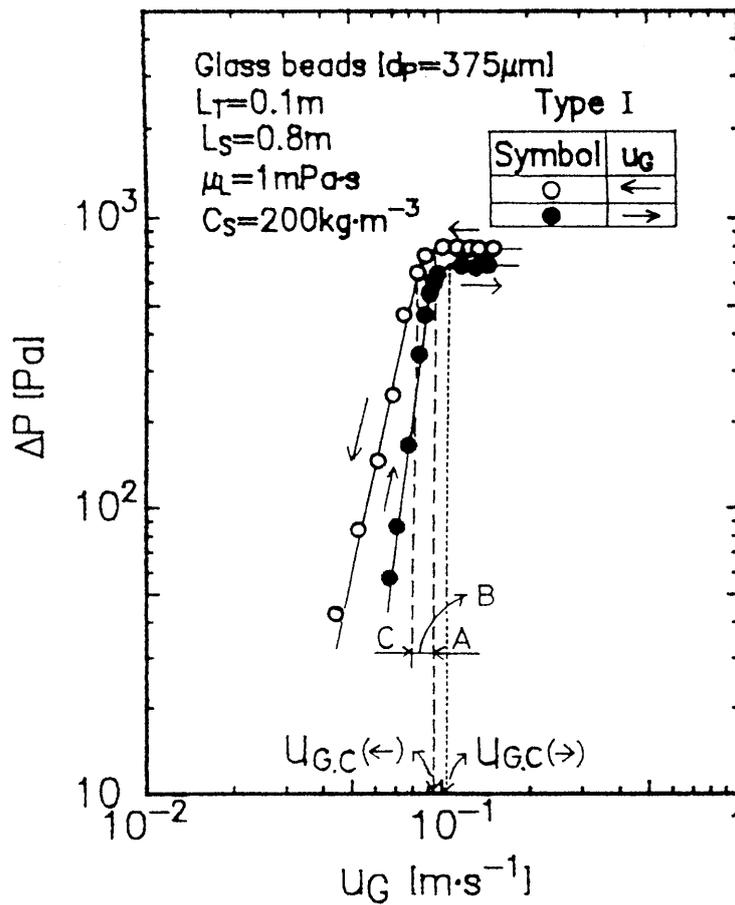
Table 1 Details of gas distributors

Type	No. of orifices	Dia. of orifices [mm]	Geometry	D_T [m]
I	19	1		0.05
	27	1	Perforated plate	0.1
	88	1		0.19
II	7	2	Perforated plate on conical bottom	0.1
III	1	5	Single nozzle	0.1
IV	1	5	Single nozzle on inclined bottom	0.1

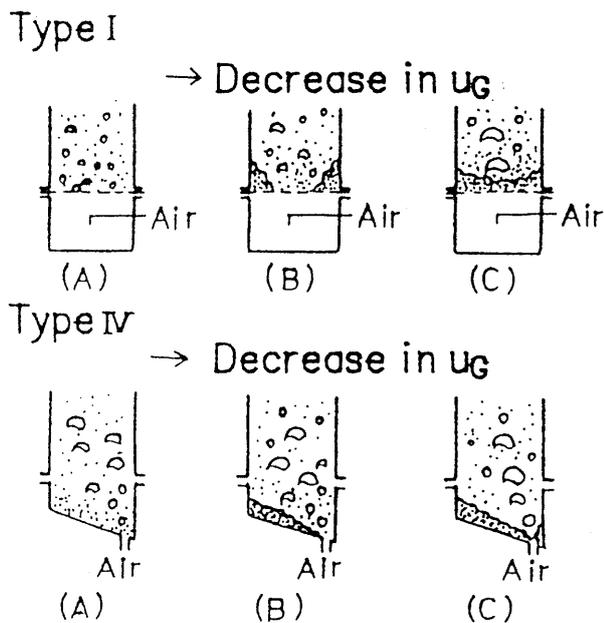
Table 2 Properties of solid particles

Material	$d_p \times 10^6$ [m]	$u_t \times 10^{2**}$ [m·s ⁻¹]
Glass beads $\rho_p = 2500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	155	2.43
	375	5.87
	540	8.46
	750	11.8
	2064	32.3
Ion exchange resins $\rho_p = 1252 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	750	3.36
Nylon resin chips $\rho_p = 1174 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1530	5.70
AS resin* chips $\rho_p = 1080 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	3100	4.90

* Acrylonitrile styrene copolymer resin
** measured in water at 20°C



(a) ΔP vs. u_G



(b) Schematic diagrams of flow patterns

Fig.2 Determination of $u_{G,c}$

している。したがって、領域Aから領域Bへの遷移の u_{Gc} が u_{Gc} に相当していることが視察によっても確認される。

2.3.2 粒子濃度 C_s 、液粘度 μ_L 、静止スラリー層高 L_s の影響

Fig.3はガラスビーズ、ナイロンチップ、イオン交換樹脂を用いて、粒子濃度 C_s 、液粘度 μ_L 、静止スラリー層高 L_s の u_{Gc} に及ぼす影響を示したものである。同図の最上段の図から、 u_{Gc} は何れの粒子及び液粘度においても C_s のほぼ0.15乗⁷⁾に比例して増加していることがわかる。中段の図から、 μ_L が増加するにつれて u_{Gc} が減少しているが、 μ_L への依存性が変化する μ_L 値が存在し、その前後の μ_L の範囲では、 d_p に依らずそれぞれ一定の μ_L 依存性を示すことが伺える。また、最下段の図から、 L_s が増加すると、多孔板を用いたType I, IIでは、 u_{Gc} の増加はわずかであるが、単一ノズルを用いたType III, IVでは、前者の場合に比べて u_{Gc} の L_s 依存性が大きいことが認められる。

2.3.3 単一粒子の終末速度 u_t の影響

Fig.4は、ガラス粒子を用いて d_p と μ_L を変化させた場合の u_{Gc} を単一粒子の終末沈降速度 u_t に対してプロットしたものである。図中には d_p をパラメータとした曲線群を示している。この図から d_p ごとに u_{Gc} の u_t への依存性が変化する u_t 値が存在し、この値は d_p が小さいほど小さくなっていることがわかる。また、 u_t の限界値以上と以下の領域で d_p に依らず、それぞれ一定の u_t 依存性を示している。限界値以上の u_t の領域（水系）では u_{Gc} は u_t とともに増加し、 d_p にほぼ無関係に u_t のみによって決定され、限界値以下の u_t の領域（CMC水溶液系）では u_{Gc} は u_t とともにわずかに減少し、 u_{Gc} は d_p に大きく依存している。これらのことは粒子と液の流動の複雑な相互関係を示唆している。

2.4 u_{Gc} の相関

2.4.1 相関パラメータ K の定義

ここでは標準型気泡塔内の複雑な液循環流動状態を考慮した u_{Gc} の相関式を得るために、外部循環式エアリフト型気泡塔(ELC)のライザー部での比較的秩序だった気液混相流に、全粒子がほぼ一様に循環流に同伴し始めるときの限界ガス空塔速度 u_{Gc}^* を基準にして u_{Gc} の実測値を整理した。その際、 u_{Gc}

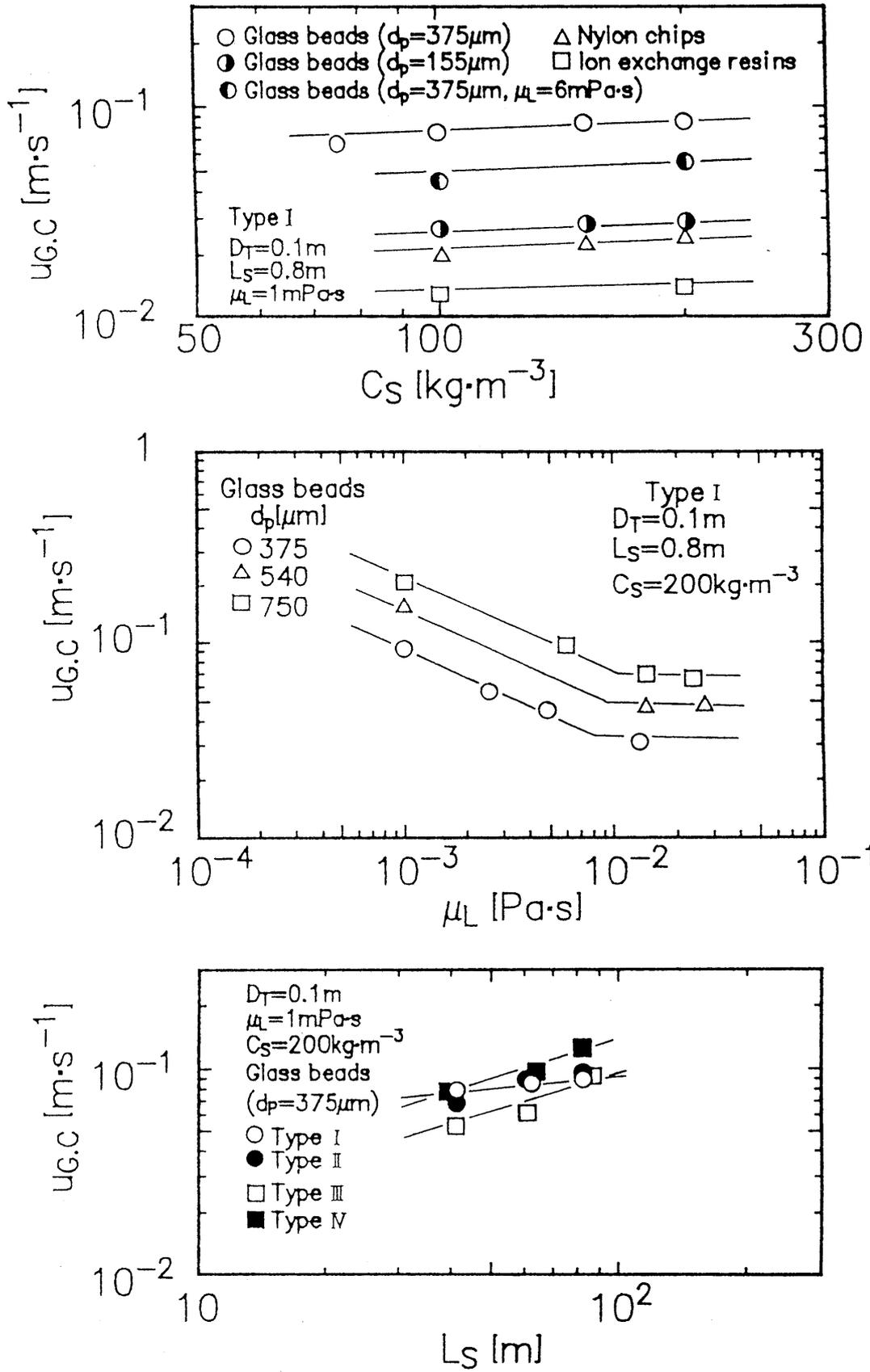


Fig.3 Effects of C_s , μ_L and L_s on $u_{G.C.}$

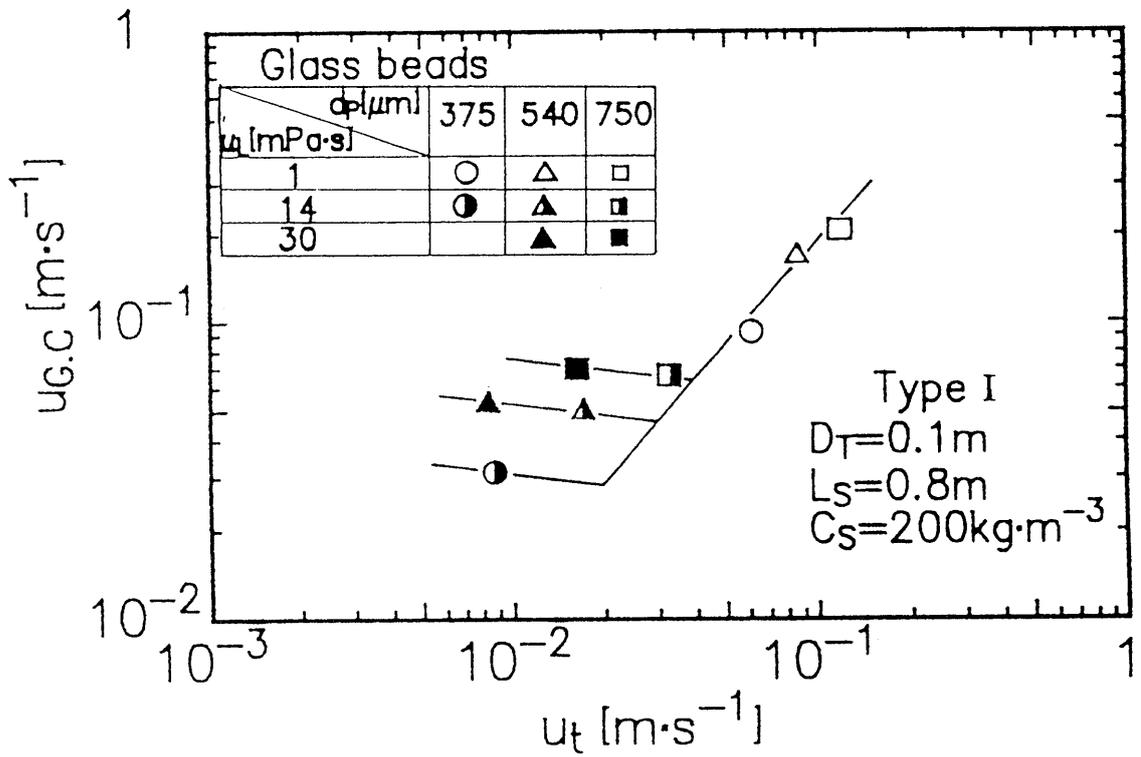


Fig.4 Effect of u_t on $u_{g,c}$

値に対応する $u_{g,c}^*$ 値としては標準型気泡塔の塔径と静止スラリ一層高が同一である ELC において、全粒子が循環流に同伴し始める粒子循環開始液空塔速度 $u_{L,c}$ が得られるときのガス空塔速度を採用した。なお、ELC のライザーにおける粒子浮遊開始限界ガス空塔速度についても、2、3 の報告^{4, 14, 15, 19)} があるが、液物性によるヒステリシスの程度、粒子径の影響など複雑な挙動を示すため、相関式は得にくい現状である。

そこで、まず $u_{L,c}$ を求めるために別に決定した次の相関式¹¹⁾ を用いた。

$$(D_r u_{L,c} \rho_L / \mu_L) = 8.71 (d_P u_t \rho_L / \mu_L)^{0.60} (d_P / D_r)^{-1.13} (\rho_P / \rho_L)^{1.21} \times (C_s / \rho_P)^{0.07} \quad (1)$$

ここで、 D_r は気泡群が上昇しているライザー部の塔径を表す。Eq. (1) の D_r を標準型懸濁気泡塔の塔径 D_T に置き換えることにより、ELC での $u_{L,c}$ を求めることができる。

この $u_{L,c}$ に対応する限界ガス空塔速度 $u_{g,c}^*$ を求めるためには、 u_L と u_g の関係を与える次の相関式¹²⁾ を用いた。

$$(D_r u_L \rho_L / \mu_L) = 0.662 (D_r u_g \rho_L / \mu_L)^{1.03} (u_g^2 / D_r g)^{-0.315} (H_T / D_r)^{0.318} \times (A_d / A_r)^{0.58} \quad (2)$$

ここで、 H_T は分散器から気液分離部までの静止スラリ一層高を示す。これを標準型気泡塔の静止スラリ一層高 L_s に置き換え、また、 $A_d / A_r = 1$ とすることにより、対応する ELC での $u_{g,c}^*$ が求められる。

実測した $u_{g,c}$ と $u_{g,c}^*$ との関係を決めるため、次のように両者の比として K を定義した。

$$K = u_{g,c} / u_{g,c}^* \quad (3)$$

したがって、標準型気泡塔において循環流が発達しやすく粒子が浮遊しやすいほど、 $u_{g,c}$ は小さくなり K が小さくなる。すなわち、 K は標準型気泡塔での塔高スケールの循環流の発達の程度を示す尺度とみなせ、 K が小さいほど、循環流が発達しやすいことを表す。

2. 4. 2 次元解析

K は、次式のように、粒子を懸濁浮遊させるための多くの因子の関数と考えられる。

$$K = \alpha \cdot u_t^a D_T^b d_P^c \mu_L^d \rho_L^e \rho_P^f L_s^g C_s^h g^i \quad (4)$$

Kを次元解析して次の無次元相関式を得た。

$$K = \alpha (D_T u_t \rho_L / \mu_L)^a (u_t^2 / D_T g)^b (d_P / D_T)^c (\rho_P / \rho_L)^d (L_S / D_T)^e \times (C_S / \rho_P)^f \quad (5)$$

ここで、 $D_T u_t \rho_L / \mu_L$ は塔径 D_T および粒子終末速度 u_t 基準のレイノルズ数 Re 、 $u_t^2 / D_T g$ はフルード数 Fr である。

2. 4. 3 L_S / D_T の影響

Fig.5は、 Fr 、 d_P / D_T 及び C_S / ρ_P の影響は無視できると仮定し、 Re 、 ρ_P / ρ_L を一定にした場合の K の値を L_S / D_T に対してプロットしたものである。この図からType IとIIについて、 K は L_S / D_T の0.97乗、Type IIIとIVについては1.4乗となることがわかる。 L_S / D_T が小さいときは循環流が発生しやすいため、 K も小さくなっている。すなわち、 L_S / D_T は塔高スケールの循環流の発達の程度を示すと考えられ、 L_S / D_T が小さいほど K が小さくなり、循環流が発生しやすいことを表す。多孔板をもつType IとIIは流動状態が類似しているため、 L_S / D_T 依存性は同一である。単一ノズルをもつType IIIとIVは、多孔板の場合に比べて L_S / D_T による K の増加率が大きく、循環流が発達しにくいことを示している。さらにType IVはノズルの位置が塔壁側に寄っているため粒子がガスの吹き込み口に向かって集まりやすく、Type IIIに比べて $u_{g,c}$ が大きくなり K がわずかに大きくなっている。

2. 4. 4 Re の影響

Fig.6は、Type IとIIのガス分散器について ρ_P / ρ_L を一定にした場合の $K / (L_S / D_T)^{0.97}$ を Re に対してプロットしたものである。 Re 数依存性が変化する限界 Re 数($Re^*=800$)が存在することがわかる。従来の $u_{g,c}$ の相関の不一致の原因の一つは、この Re^* の存在に対する考慮がなされていなかったことが考えられる。

$Re > 800$ (主に水系)では、 K は Re 数の1.0乗に比例している。この領域は流動状態が乱流域のため塔高スケールの循環流は発達しにくく、粒子は様々な方向の液流れの影響を受けて不規則に運動するため、液に同伴されにくく K は大きくなると考えられる。すなわち、 Re 数は粒子の液流れへの同伴のしやすさの程度を示すと考えられ、 Re が大きくなるほど循環流は発達しにくくなることを表す。

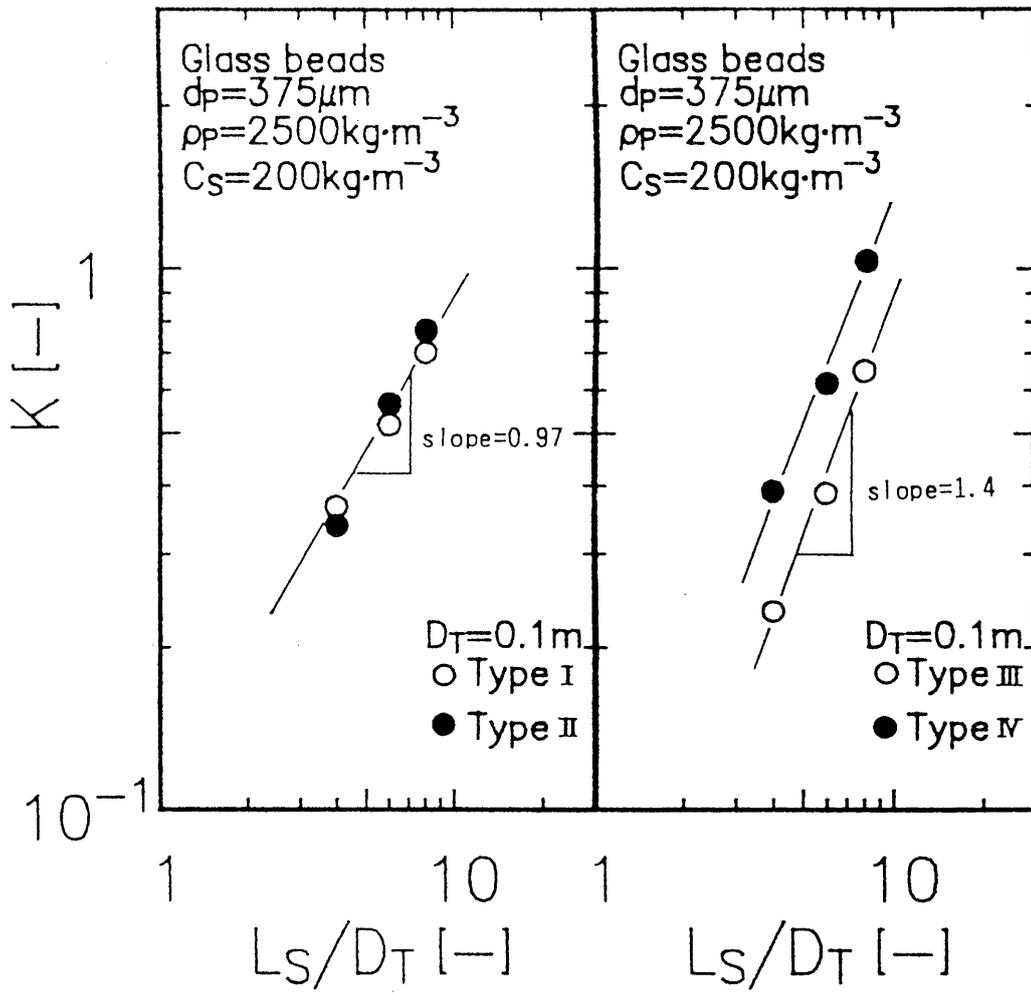


Fig.5 Effect of L_S/D_T on K

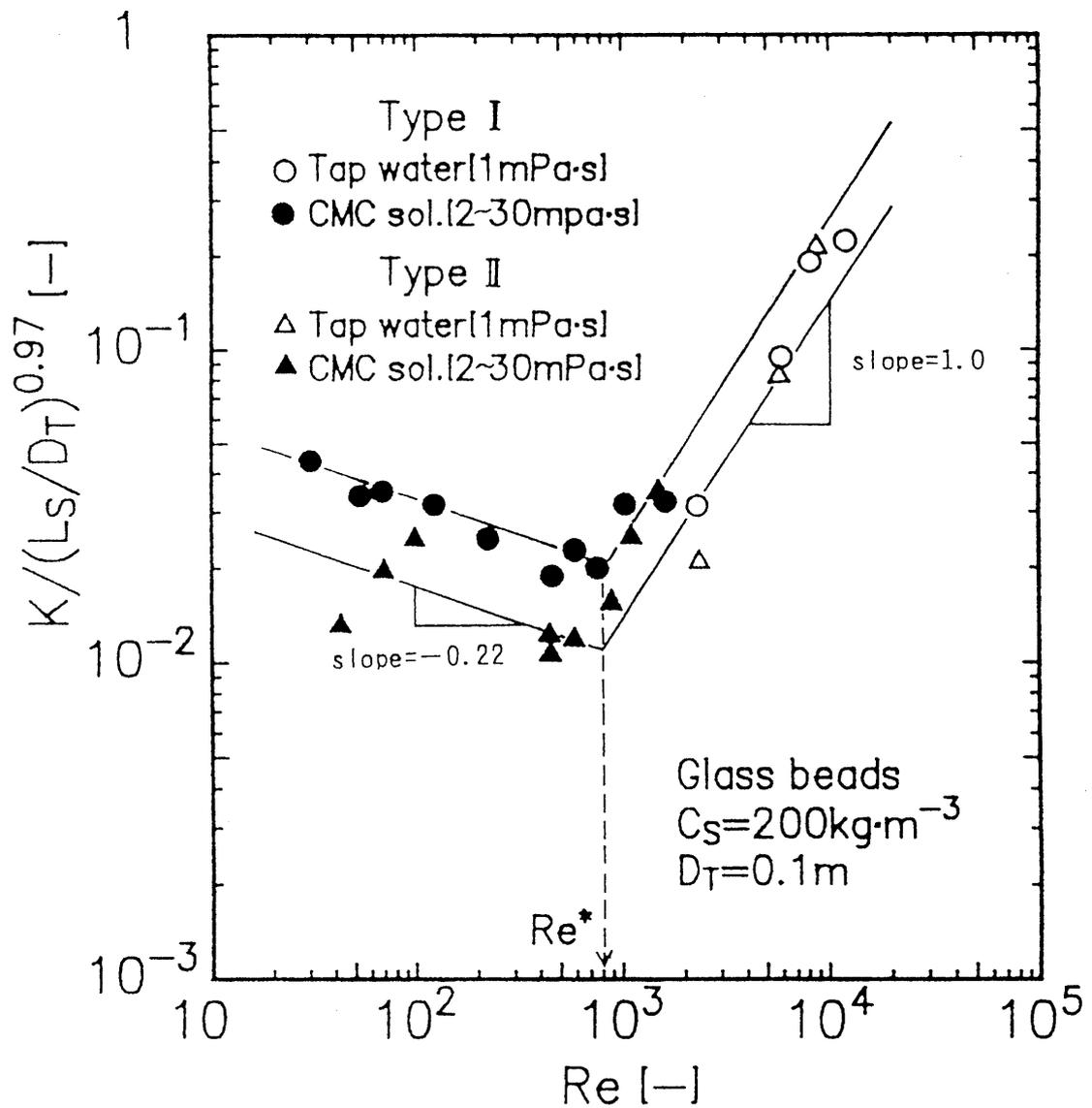


Fig.6 Effect of Re on K

$Re < 800$ (主にCMC系)では、 K は Re 数の -0.22 乗に依存している。この領域では、流動状態は層流域で粘性力支配のため循環流も発達しやすく、穏やかな流線に沿って粒子は同伴し易くなる。しかし、 Re 数の減少とともに K がわずかに増大している。これは、層流が発達するにつれて、後続する沈降粒子が先行する粒子のウエークによって加速されて、接近、凝集しやすくなるためみかけ上 u_t が大きくなって粒子群が浮遊しにくくなり K が大きくなるものと推察される。

さらにType IIのガス分散器の場合については、Type Iと同様の結果が得られたが、 K がType Iより小さい。これは、円錐状の塔底をもつ懸濁気泡塔は液循環流が発達しやすいため $u_{g,c}$ が小さくなる^{5,7)}ものと考えられる。

Fig. 7にはType IIIとIVの場合について、 $K/(L_s/D_T)^{1.4}$ と Re の関係をFig. 6と同一の条件で示す。両形式とも $Re > 800$ では Re の 1.3 乗となり、多孔板の場合に比較して、単一ノズルでは循環流が発生しにくいことがわかる。 $Re < 800$ では、Type IとIIの場合と同じ Re 数依存性を示している。また、Type IVでは、Type IIIに比べて $u_{g,c}$ が大きくなるため、わずかに K 値が高くなっている。全形式で Re^* は、ほぼ同じ値 800 となり装置形状にほとんど依存しないことがわかる。これは、ここで定義した Re 数が塔内の液流れ状態を規定するものであり、粒子の浮遊が液流れ状態によって第一義的に支配されることを示唆している。

2. 4. 5 ρ_P/ρ_L の影響

Fig. 8は、 L_s/D_T 、 Re の影響を考慮した K と固液密度比 ρ_P/ρ_L の関係を示す。また、後述のように K に及ぼす d_P/D_T の影響が無視できたため、同図にはKoideら⁷⁾による $d_P = 167 \mu m$ で $\rho_P = 8770 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ のブロンズビーズの結果も示した。 $u_{g,c}$ は ρ_P/ρ_L が大きくなるにつれて増加するが、 K は全形式とも -3.3 乗で相関された。 ρ_P/ρ_L は粒子の重力による沈降力に対する浮力の効果 $(\pi d_P^3/6)(\rho_P - \rho_L)g / (\pi d_P^3/6)\rho_P g = (1 - \rho_L/\rho_P)$ を示す因子と考えられ、 ρ_P/ρ_L が大きいほど粒子の沈降に対して相対的に浮力の効果が大きくなる。したがって ρ_P/ρ_L が大きいほど粒子が浮遊しやすいことを表す。

2. 4. 6 Fr 、 d_P/D_T 、 C_s/ρ_P の影響

L_s/D_T 、 Re 、 ρ_P/ρ_L の影響を考慮した K と Fr 、 d_P/D_T 、および C_s/ρ_P の

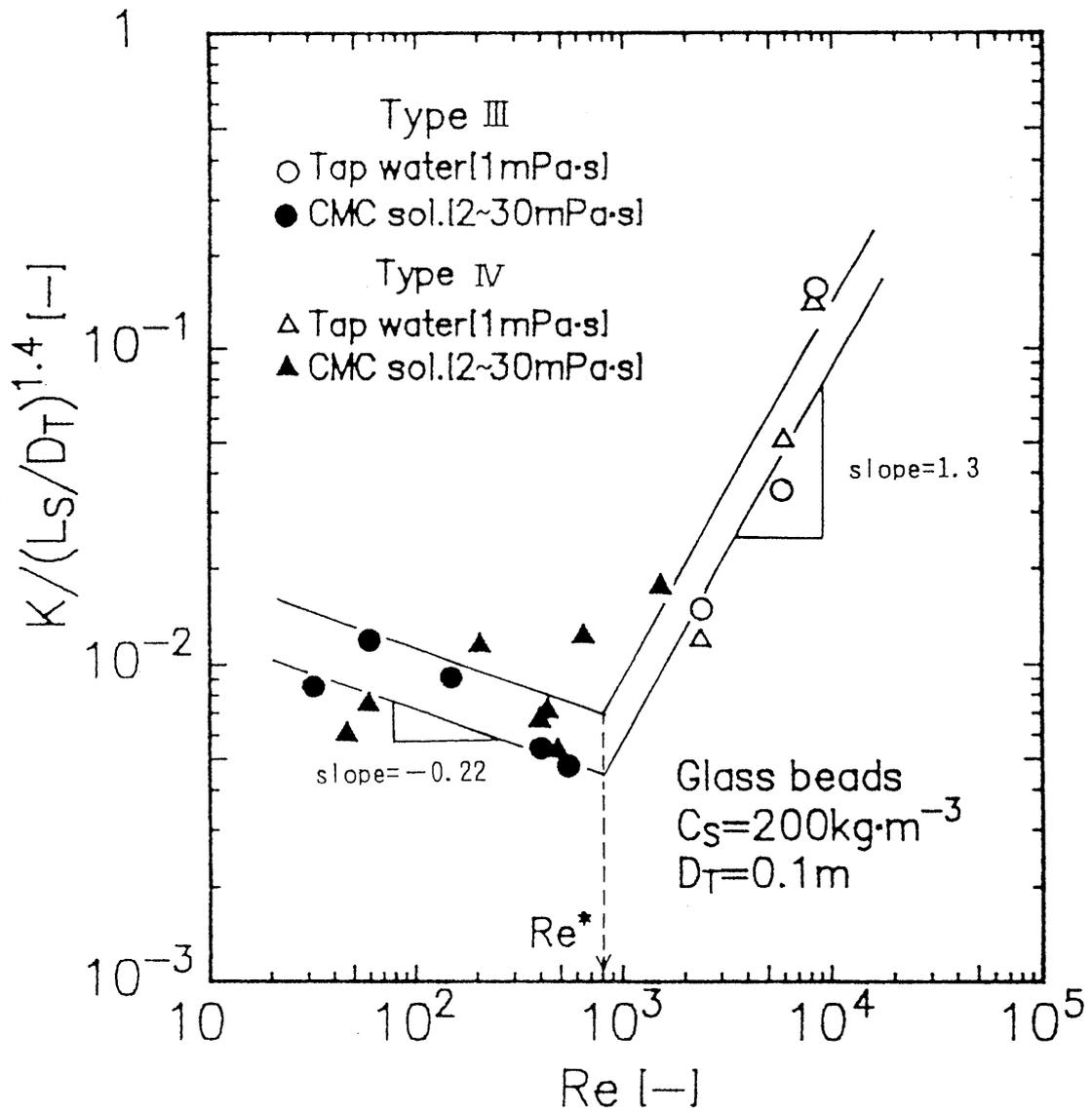


Fig.7 Effect of Re on K

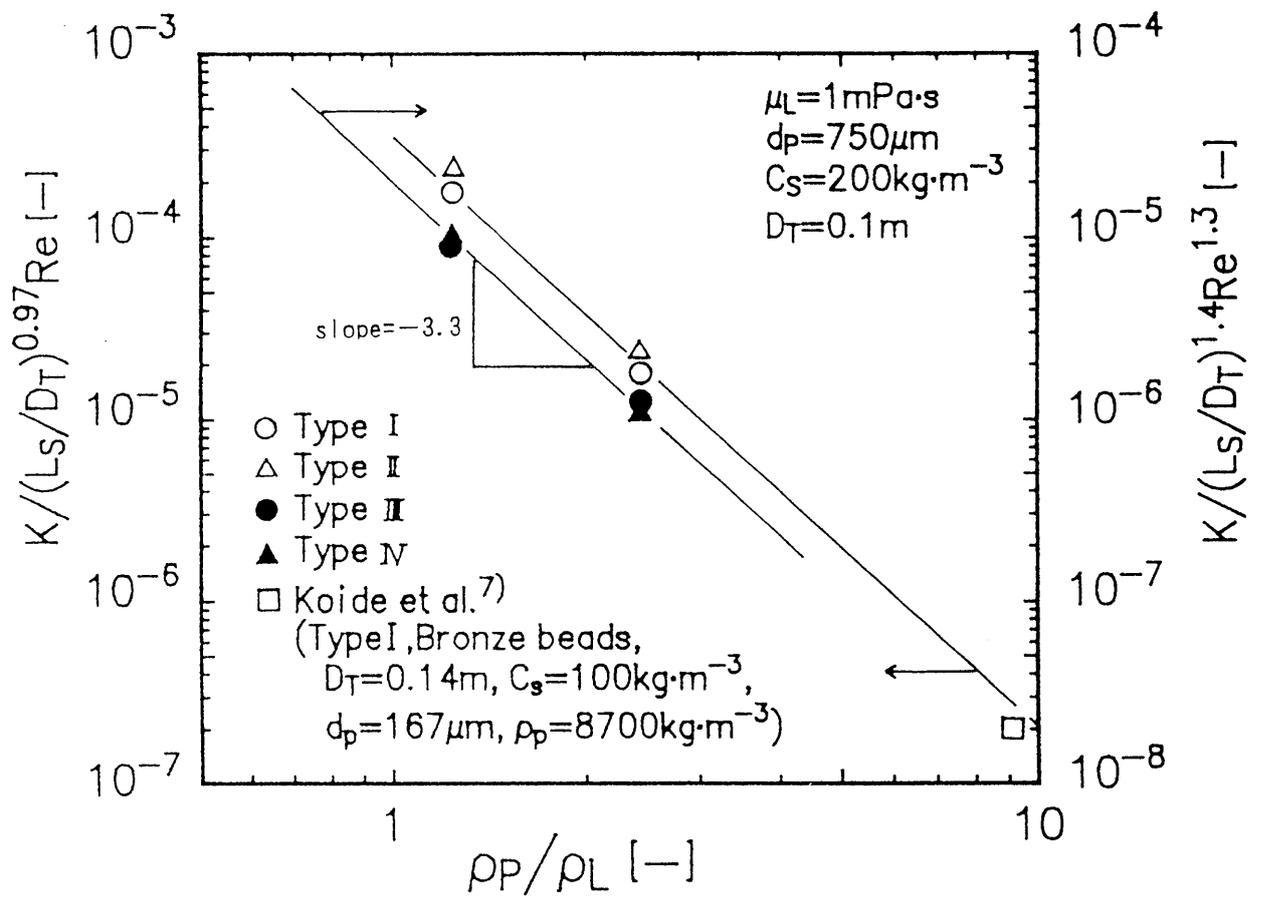


Fig.8 Effect of ρ_p/ρ_L on K

関係を調べた結果、これら各因子の影響が無視できることが確認された。

2. 4. 7 実測値と計算値の比較

以上の結果をまとめてKの無次元相関式として次式を得た。

$$\text{Type I, II: } K = \alpha (D_T u_t \rho_L / \mu_L)^{-0.22} (\rho_P / \rho_L)^{-3.3} (L_s / D_T)^{0.97} \quad (30 < \text{Re} < 800) \quad (6a)$$

$$K = \alpha (D_T u_t \rho_L / \mu_L) (\rho_P / \rho_L)^{-3.3} (L_s / D_T)^{0.97} \quad (800 < \text{Re} < 12000) \quad (6b)$$

$$\text{Type III, IV: } K = \alpha (D_T u_t \rho_L / \mu_L)^{-0.22} (\rho_P / \rho_L)^{-3.3} (L_s / D_T)^{1.4} \quad (50 < \text{Re} < 800) \quad (7a)$$

$$K = \alpha (D_T u_t \rho_L / \mu_L)^{1.3} (\rho_P / \rho_L)^{-3.3} (L_s / D_T)^{1.4} \quad (800 < \text{Re} < 8500) \quad (7b)$$

定数 α は、各形式ごとに $\text{Re} < 800$ では、1.7、1.0、0.5、0.55で、 $\text{Re} > 800$ では、 4.5×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 1.5×10^{-5} 、 1.7×10^{-5} である。ここで各変数の範囲は、 $0.05 \leq D_T \leq 0.19$ 、 $0.4 \leq L_s \leq 1.2$ 、 $155 \leq d_P \leq 3100$ 、 $50 \leq C_s \leq 200$ 、 $1080 \leq \rho_P \leq 2500$ 、 $1 \leq \mu_L \leq 30$ である。

Type I と II の場合について、Kの文献値も含めた実測値と、Eq.(6)による計算値を比較した結果がFig.9である。本実験データの70%が $\pm 30\%$ の精度で計算値と一致している。相関精度の向上は今後の課題である。

文献値は各文献の $u_{g,c}$ の実測値を用いて算出した^{1, 3, 7)}。 $u_{g,c}$ の実測値が記載されていない場合には、各文献の相関式にそれぞれの実験条件を適用して $u_{g,c}$ を推算した^{2, 13, 16, 17)}。Eq.(6)は文献値をもほぼ相関している。しかしKoideらの結果⁷⁾のうち d_P が小さい粒子の場合には、Kすなわち $u_{g,c}$ の実測値が計算値に比べて幾分大きくなっている。これは d_P の小さい粒子ほど、おそらく粒子の集合が起こりやすくてKの実測値が大きくなっているものと考えられる。Abrahamら¹⁾、塔径とスラリー層高が等しい気泡塔を用いたNarayananら¹³⁾、およびスラリー層高に比べて塔径が非常に小さい気泡塔を用いたRoyら¹⁶⁾の結果についても、Eq.(6)はほぼ相関している。しかし、これらの結果は本結果と比較して $u_{g,c}$ の C_s 依存性が大きいいため、彼等^{1, 3, 16)}のKの実測値は C_s の増加とともに計算値に比べてしだいに大きくなる傾向がある。この $u_{g,c}$ の C_s 依存性の差異の理由は不明であるが、Narayananら¹³⁾およびRoyら¹⁶⁾は粒

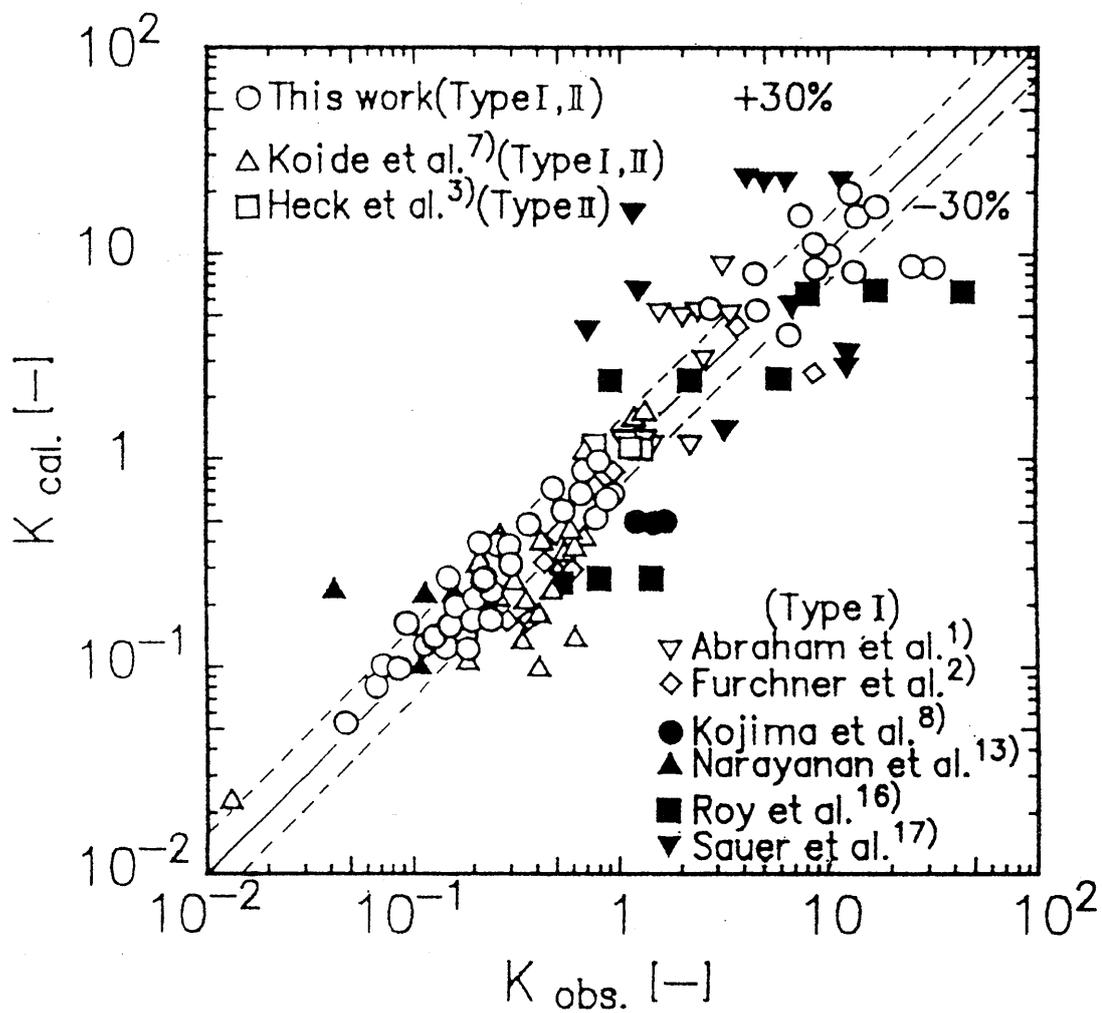


Fig.9 Comparison of $K_{cal.}$ with $K_{obs.}$ for Types I and II.

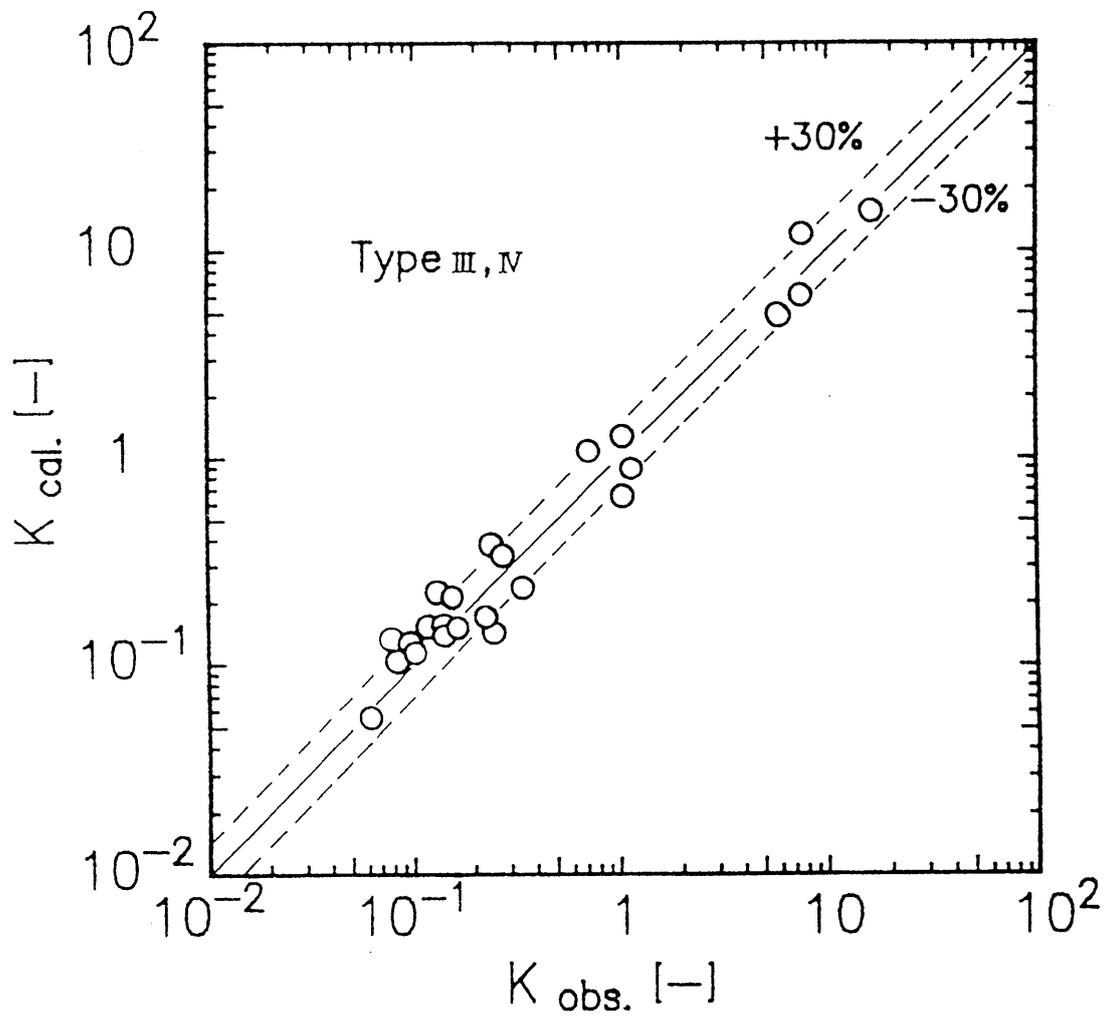


Fig.10 Comparison of $K_{cal.}$ with $K_{obs.}$
for Types III and IV

子層が静止状態から u_g を増加させて $u_{g,c}$ を決定しているため、粒子層の高さなど充填状態によって $u_{g,c}$ が影響されることが考えられる。この $u_{g,c}$ 値は気泡塔の運転開始に当って粒子の完全浮遊に必要なガス空塔速度を与える点で重要である。Abrahamら¹⁾との結果の差異は、彼等の測定が主として $C_s = 5 \sim 25 \text{ kg/m}^3$ という比較的低い C_s の条件であり、このような条件下では $u_{g,c}$ の粒子濃度依存性が大きくなるものと考えられる。Sauerら¹⁷⁾の相関式より推算した $u_{g,c}$ 値も、本研究の $u_{g,c}$ 値と大きく相違している。この理由は次のように考えられる。彼等の相関式では、気泡の上昇によって生じる液速度と粒子群の終末速度の比が $(u_{g,c})^n$ に比例するという関数で表され、指数 n が 0.08 とかなり小さくなる。そのため $u_{g,c}$ に対する各種の相関因子の依存性が非常に現れにくくなっており、彼等の相関法で他の研究者の結果を比較すると、みかけ上互いによく一致する。しかし研究者間の $u_{g,c}$ の差異はそのままであり、これを説明するための新たな因子は考慮されていない。

Type III と IV のガス分散器に対する相関式 Eq. (7) についても、Fig. 10 に示すように $\pm 30\%$ の相関精度である。

なお、Type I ~ IV の何れのガス分散器形式についても K の計算値を $u_{g,c}$ に変換した値は、 $u_{g,c}$ の実測値とほぼ $\pm 30\%$ の誤差範囲内で一致した。

2. 5 結 言

標準型懸濁気泡塔内の気泡群の上昇により発生する複雑な液流れを考慮して粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ を相関するために、液循環流に粒子を同伴させて流動させやすい外部循環式エアリフト型気泡塔での粒子循環開始液空塔速度を与える限界ガス空塔速度 $u_{g,c}^*$ を基準として、 $u_{g,c}$ との比 $K = u_{g,c} / u_{g,c}^*$ を用いることにより、適用範囲の広い $u_{g,c}$ の相関式 Eq. (6) と (7) を導き、以下の結論を得た。

- (1) Re 数の K に対する依存性には 2 つの領域が存在し Re 数依存性が変化する限界 Re 数が見出された。限界 Re 数はガス分散器の形状、液物性にほとんど依存しないことがわかった。
- (2) K はガス分散器の形状、液物性に依存し、とくに ρ_P / ρ_L への依存性が最も大きいことがわかった。

- (3) K を決定する主な無次元因子は、塔高スケールの循環流の発達のしにくさを示す L_s/D_T 、粒子の循環流への同伴のしにくさを示す Re 数、および粒子の浮遊しやすさを示す ρ_P/ρ_L であることがわかった。
- (4) K の相関式Eqs.(6)、(7)より求めた $u_{g.c}$ の計算値は、実測値とほぼ $\pm 30\%$ の相関精度でよく一致した。これまでの相関式に比べて、本相関式は実験条件が大きく異なる文献値をもよく相関した。

Nomenclature

A_d = cross sectional area of downcomer	$[m^2]$
A_r = cross sectional area of riser	$[m^2]$
C_s = average solid concentration	$[kg\text{-solid}/m^3\text{-slurry}]$
D_r = diameter of riser	$[m]$
D_T = diameter of bubble column	$[m]$
d_p = average diameter of solid particles	$[\mu m]$
$Fr = u_t^2/D_T g$, Froude number	$[-]$
g = gravitational acceleration	$[m \cdot s^{-2}]$
H_T = height of column	$[m]$
$K = u_{G.c}/u_{G.c}^*$ defined by Eq.(3)	$[-]$
L_s = static slurry height above gas distributor	$[m]$
ΔP = static pressure drop due to suspended solid particles	$[Pa]$
$Re = D_T u_t \rho_L / \mu_L$, Reynolds number based on column diameter	$[-]$
Re^* = critical Reynolds number	$[-]$
u_G = superficial gas velocity	$[m \cdot s^{-1}]$
$u_{G.c}$ = critical superficial gas velocity required for complete suspension of solid particles	$[m \cdot s^{-1}]$
$u_{G.c}^*$ = critical superficial gas velocity corresponding to $u_{L.c}$	$[m \cdot s^{-1}]$
u_L = superficial liquid velocity in riser	$[m \cdot s^{-1}]$
$u_{L.c}$ = critical superficial liquid velocity required for complete circulation of solid particles in external loop airlift bubble column	$[m \cdot s^{-1}]$
u_t = terminal velocity of single particle in stagnant liquid	$[m \cdot s^{-1}]$
μ_L = viscosity of liquid	$[mPa \cdot s]$
ρ_L = density of liquid	$[kg \cdot m^{-3}]$
ρ_P = density of solid particle	$[kg \cdot m^{-3}]$
\langle Subscripts \rangle	
cal. = calculated value	
obs. = observed value	

Literature cited

- 1) Abraham, M., A. S. Khare, S. B. Sawant, and J. B. Joshi : Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1136-1147 (1992)
- 2) Furchner, B. and A. Mersmann: Chem.-Ing.-Tech., 55, 972-973 (1983)
- 3) Heck, J. and U. Onken: Chem.-Eng.-Tech., 11, 335-340 (1988)
- 4) Herskowitz, M. and J. C. Merchuk: Can. J. Chem. Eng., 64, 57-61 (1986)
- 5) Imafuku, K., T. Y. Wang, K. Koide and H. Kubota: J. Chem. Eng. Japan, 1, 153-158 (1968)
- 6) Kato, Y.: Kagaku Kogaku, 27, 7-11 (1963)
- 7) Koide, K., T. Yasuda, S. Iwamoto and E. Fukuda: J. Chem. Eng. Japan, 16, 7-12 (1983)
- 8) Kojima, H. and K. Asano: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 46-52 (1980)
- 9) Nakamura, M., K. Hioki, A. Takahashi, H. Tanahashi and S. Watarai: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 4, 473-477 (1978)
- 10) Nakao, K.: Japanese J. Multiphase Flow, 5, 303-321 (1991)
- 11) Nakao, K., K. Furumoto, F. Azakami and Y. Uchiumi: Preprint of the 25th Autumn Meeting of Soc. of Chem. Engrs. Japan, No. 2, p. 43 (1992)
- 12) Nakao, K., K. Furumoto and F. Azakami: Preprint of 2nd German-Japanese Symposium Bubble Column, p. 207-212 (1991)
- 13) Narayanan, S., V. K. Bhatia and D. K. Guha: Can. J. Chem. Eng., 47, 360-364 (1969)
- 14) Onken, U. and P. Weiland: Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 10, 31-40 (1980)
- 15) Posarac, D. and Petrovic: Chem. Eng. Sci., 43, 1161-1165 (1988)
- 16) Roy, N. K., D. K. Guha and M. N. Rao: Chem. Eng. Sci., 19, 215-225 (1964)
- 17) Sauer, T. and D. -C. Hempel: Chem.-Eng.-Tech., 10, 180-189 (1987)
- 18) Smith, D. N., J. A. Ruether, Y. T. Shah and M. N. Badgujar: AIChE J., 32, 426-436 (1986)
- 19) Weiland, P. and U. Onken: Ger. Chem. Eng., 4, 42-50 (1981)

第3章 3針式電気抵抗探針による懸濁気泡塔内の気泡群の挙動の解析

3.1 緒言

気泡塔では気泡によって液を流動させて気液または気液固接触操作を行なうため、気泡群の挙動は各相間の物質移動などを支配する重要な因子である。しかし、粒子群が存在する気液固系での気泡群の挙動は気液系の場合に比べて複雑なため十分解明されていない。

Hillsら¹⁰⁾とOtakeら¹⁵⁾は気液系で先行気泡のwakeによって後続気泡の合体または分裂が影響を受けることを確かめている。一方、Miyaharaら¹³⁾は粒子懸濁系に送入した大気泡のwakeには粒子群も同伴され、気泡群と粒子群が密接に相互作用することを示している。このような気液固3相の相互作用下での気泡群の挙動を解明するためには、個々の気泡の特性値など気泡群の微視的挙動を調べる必要があり、その測定方法が多く報告されている^{1, 3-8, 10, 12, 13, 15-22)}。これらのうち、Fischerら⁷⁾はレーザードップラー法を用いて気泡数密度の高い気泡集合体の生成を確認しその挙動を調べているが、本法を気液固3相系に適用するのは困難である。また、固体粒子群の挙動については、Warsitoら¹⁹⁾が超音波法を開発しているが、粒子ホールドアップや粒子速度などの微視的挙動の解明のためにはまだ不十分である。

懸濁系での気泡群の局所的挙動の測定のために比較的多く用いられているのが電気抵抗探針法である。Yasunishiら²¹⁾及びFukumaら⁸⁾は固相回分、気液並流式で固体粒子を高濃度に仕込んだ懸濁気泡塔で、2針式探針法によって、気泡の大きさ(長さ)、上昇速度などを測定し²¹⁾、体面積平均気泡径をガスホールドアップと相関させている⁸⁾。しかし、2針式では^{8, 12, 17, 18, 20-22)}、2つの針電極による気泡パルス波の中から同一気泡に対する一对のパルス波を同定しにくい欠点がある。Burgessら⁴⁾は、5針式探針を使用して気泡長さとし上昇速度に加えて形状も測定する方法を提案しているが、この方法では複雑なデータ解析が避けられない。

本研究では、気泡のサンプリングを正確に行なえるようにした3針式電気抵抗探針を製作使用し、液回分式での激しい気液固3相流動下での出力信号の解析法を確立して、局所での気泡群の挙動を粒子群の完全浮遊状態下⁹⁾で測定し

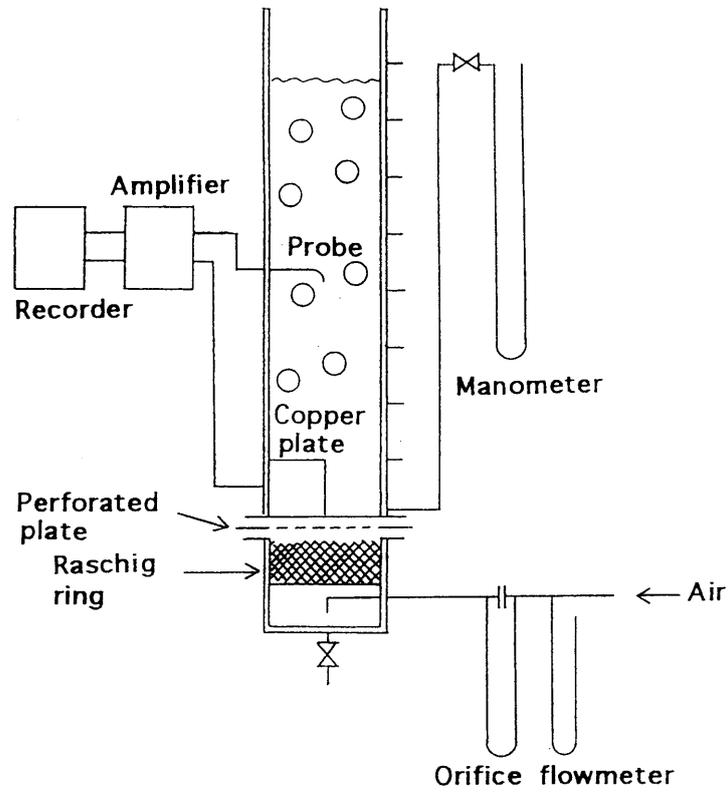
た。流動状態が異なる標準型気泡塔と外部循環式エアリフト型気泡塔を用いて、液と粒子の物性、操作条件を変化させて、各半径位置で気泡の大きさと上昇速度の分布、ガスホールドアップ、気泡通過頻度を求め、気液系の場合の結果とも比較して気泡群の挙動を考察した。さらに、これら気泡特性値の間の関係を用いて求めたガス空塔速度の値を実測値と比較検討した。

3. 2 実 験

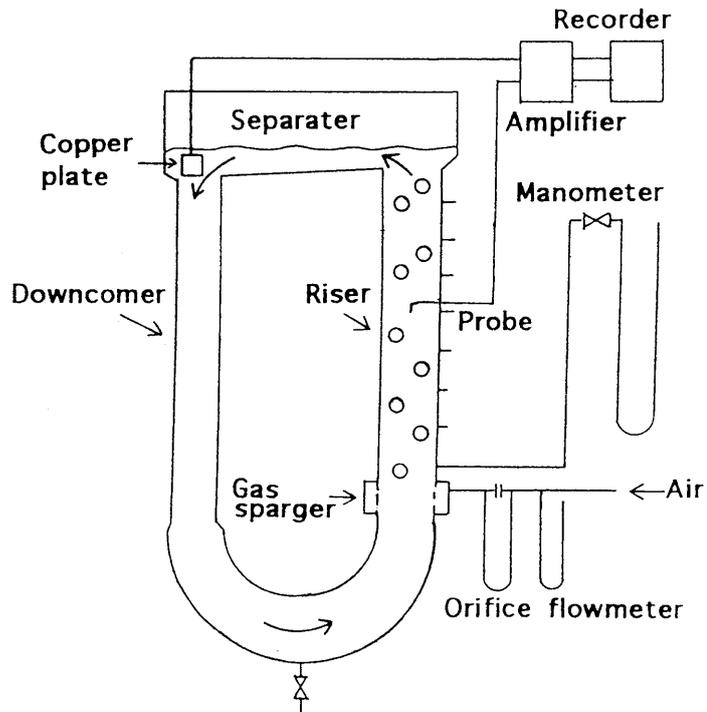
実験装置の概略図をFig.1に示す。気泡塔は標準型気泡塔(以下N-BCと呼ぶ)と外部循環式エアリフト型気泡塔(以下ELC-BCと呼ぶ)¹⁴⁾の2種を用いた。前者は、内径0.1及び0.19m、高さ2mの透明アクリル樹脂製でガス分散器として多孔板(孔径1mmの正三角形配列、孔数は塔径0.1、0.19mに対してそれぞれ76、88個)である。後者は、ライザー径0.105m、ダウンカマー径0.07m、高さ2.15mでライザー底部の塔壁周囲に2列のガス分散孔(孔径1mm、孔数24個)を有する。N-BCでは、粒子濃度 C_s を 100kg/m^3 -slurryに調製したスラリーを仕込み、粒子完全浮遊状態となる⁹⁾ガス空塔速度 u_g (0.04 及び 0.08ms^{-1})で通気した。ELC-BCでは、 C_s を25、50及び 100kg/m^3 -slurryとし粒子完全浮遊状態となる⁹⁾ u_g (0.08ms^{-1})で通気した。塔内の流動状態が定常状態に達した後、塔の中央高さで塔壁から挿入した電気抵抗探針を所定の塔径方向位置に固定し気泡群の挙動を追跡した。

Fig.2に3針電極式の電気抵抗探針の構造を示す。本探針は、垂直上昇する気泡を判別するため上方に2本、一定距離隔てた下方に1本の針電極で構成され、針電極は先端を鋭く尖らせ先端部を除いてはエポキシ樹脂で絶縁された白金線(直径0.5mm)である。対極として銅板($0.1\text{m}\times 0.15\text{m}$)を設置し3本の針電極を通過する気泡により生じるパルス波をフォトコーダーを用いて記録した。このパルス波は、針電極と対極の間に印加した5V、50kHzの交流によって発生した出力信号をアンプで処理したものである。

気体は空気、液体には水道水及び $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の亜硫酸ソーダ水溶液、固体粒子としては、N-BCの場合にはイオン交換樹脂、ナイロンチップ、AS樹脂、ABS樹脂、ELC-BCではナイロンチップ、ガラスビーズ及びアルギン酸カルシウムゲルビーズ(グルコースオキシダーゼとPd微粉末を固定化したもの)²⁾を用



(a) Normal bubble column (N-BC)



(b) Airlift bubble column with external liquid circulation (ELC-BC)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

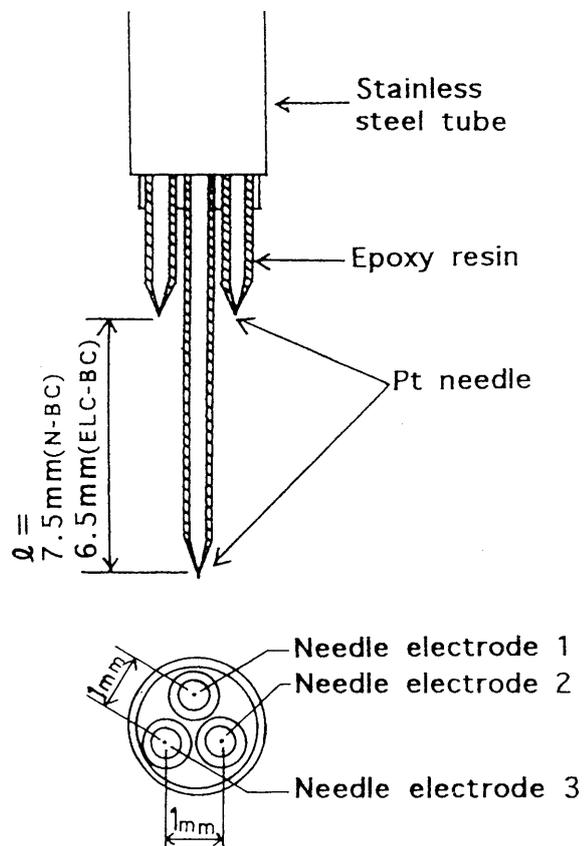


Fig. 2 Details of triple electroresistivity probe

いた。各粒子の物性を Table 1に示す。実験は液温 $293 \pm 2\text{K}$ で行った。

3. 3 解析法

3. 3. 1 出力信号波形

電気抵抗探針による出力信号波形の一例をFig.3に示す。出力信号波形は理想的な状態では矩形波となる。しかし、実際のパルス波では探針の濡れ効果または液界面張力のため出力変化にある時間を要し、矩形波から歪んだ形となっている。下方の針電極1と上方の針電極2、3との垂直距離(6.5mm)は本探針の中心軸と各針電極の先端との水平距離(0.577mm)に比べて十分大きい。針電極1によって検出された後、上方の2本の針電極2と3ではほぼ同時にかつ同一の波形で検出される気泡が、探針の中心軸上をほぼ垂直に上昇してきた気泡とみなせる。

Fig.3に示すように、気液系の出力波形は、懸濁系に比べてN-BCとELC-BCの何れの場合も、液相を示すベースラインの変動が少なく安定している。懸濁系では、粒子の存在により気泡の合体、分裂などの気泡間相互作用が促進されるため、気液系に比べて大きいパルス波が数多く現れ、また粒子や小気泡による幅と高さが通常気泡パルスの数分の一の小パルス波も増加した。この傾向はELC-BCに比べてN-BCの場合に顕著であった。電解質(Na_2SO_3)水溶液では合体が抑制されて小気泡が増加したため、小さいパルス波が多くなった。粒子を懸濁すると液相ベースラインの変動が認められた。

3. 3. 2 気泡の通過頻度、ガスホールドアップ、気泡上昇速度及び気泡中心高さの決定

気泡通過頻度 f と局所ガスホールドアップ ε_G は、それぞれ Eqs. (1) 及び (2) によって求められる。

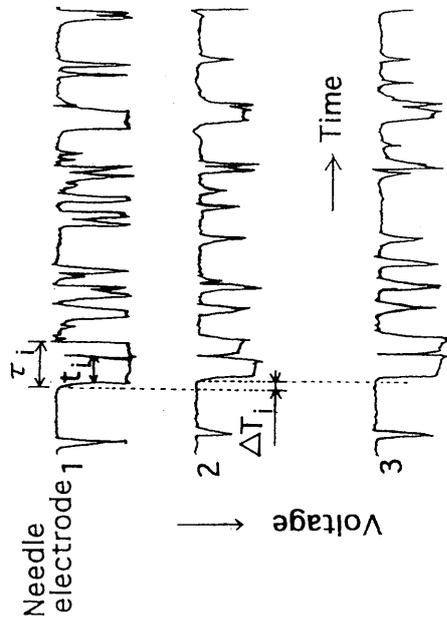
$$f = n / T \quad (1) \quad \varepsilon_G = \sum \tau_i / T \quad (2)$$

ここで、 n は針1に接触する気泡の全検出個数であり、パルス波高が気相を示す出力電圧までの1/2に達しないパルス波は、粒子と小気泡の判別ができないため測定対象から除外した。 n は、N-BCでは塔中心から塔壁に向かって1400~110個の範囲であった。 T は測定時間で、N-BCの塔中心側の2点と塔壁側の2点の測定位置でそれぞれ25sと50sとし、ELC-BCでは何れの測定位置(4点)でも

Table 1 Properties of solid particles

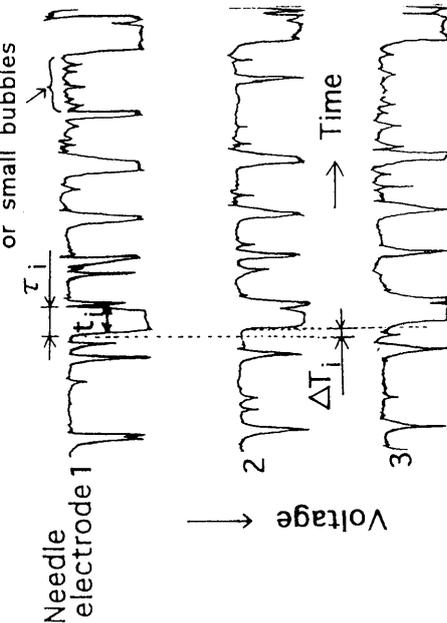
Material	ρ_p [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	$d_p \times 10^6$ [m]	$u_t \times 10^2$ *** [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	$u_{G,c} \times 10^2$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
Glass beads	2500	155	2.43	2.35
	2500	540	8.46	16.0
Ion exchange resins	1252	750	3.36	1.35
Nylon resin chips	1174	1530	5.70	2.45
AS resin* chips	1080	3100	4.90	0.50
ABS resin** chips	1040	2730	3.61	3.77
Calcium alginate gel beads	1046	2060	3.16	3.08

* Acrylonitrile styrene copolymer resin
** Acrylonitrile butadiene styrene copolymer resin
*** Measured in water at 20°C



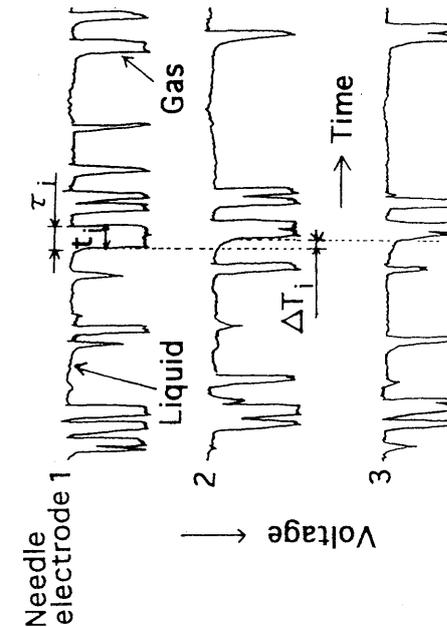
(a-1) Air-water

(a-1) Air-water



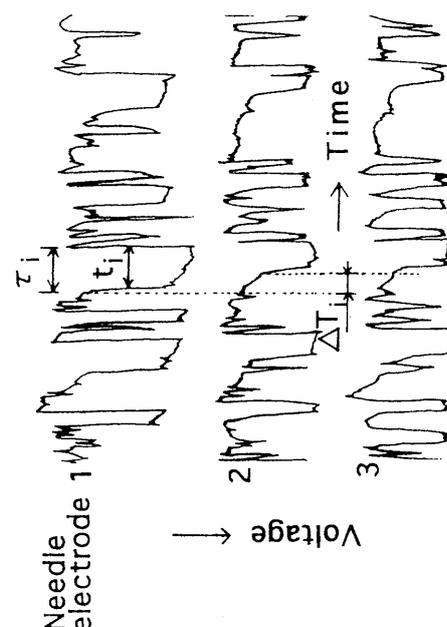
(a-2) Nylon chips, $C_s=100\text{kgm}^{-3}$

(a-2) Nylon chips, $C_s=100\text{kgm}^{-3}$



(b-1) Air-water

(b-1) Air-water



(b-2) Nylon chips, $C_s=100\text{kgm}^{-3}$

(b-2) Nylon chips, $C_s=100\text{kgm}^{-3}$

(a) N-BC ($u_g=0.08\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

(a) N-BC ($u_g=0.08\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Pulse sequences obtained by triple electroresistivity probe

37.5sとした。 τ_i は針1の気相接触時間を示し、Fig.3に示すように液相を示すベースライン近くで測定した⁴⁾。

下方の針1のパルス波に対して上方の針2と3で、これとほぼ同一の時間遅れ ΔT_i とパルス幅 t_i をもつ一組のパルス波に対応する気泡をサンプリングし個々の気泡の上昇速度 u_{Bi} と気泡中心高さ L_{Bi} を、それぞれEqs.(3)及び(4)によって求めた。

$$u_{Bi} = \ell / \Delta T_i \quad (3) \quad L_{Bi} = u_{Bi} t_i \quad (4)$$

ここで、 ℓ は上下の針の先端間の垂直距離である(Fig.2)。パルス幅 t_i はパルス波の矩形波からの歪みを考慮してパルス高さの1/2の高さでの値を有効値とした。測定された最小気泡中心高さは1.12mmであった。

各半径位置での u_{Bi} と L_{Bi} の平均値 u_B と L_B は、それぞれEqs.(5)及び(6)より求めた¹⁷⁾。

$$u_B = \Sigma (L_{Bi} \cdot u_{Bi}) / \Sigma L_{Bi} \quad (5)$$

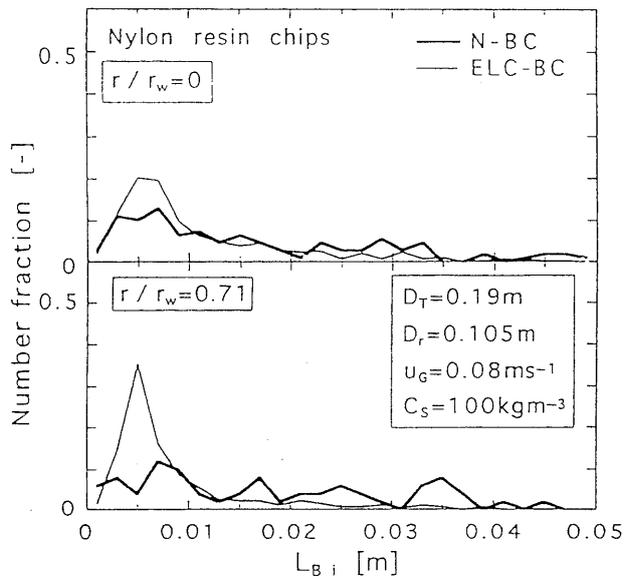
$$L_B = \Sigma L_{Bi} / N \quad (6)$$

ここで、 u_B は探針を通過する気泡の体積平均上昇速度である。Nはサンプリングされた気泡の総数であり、塔中心から塔壁に向かってN-BCでは180~30個、ELC-BCでは470~100個であった。

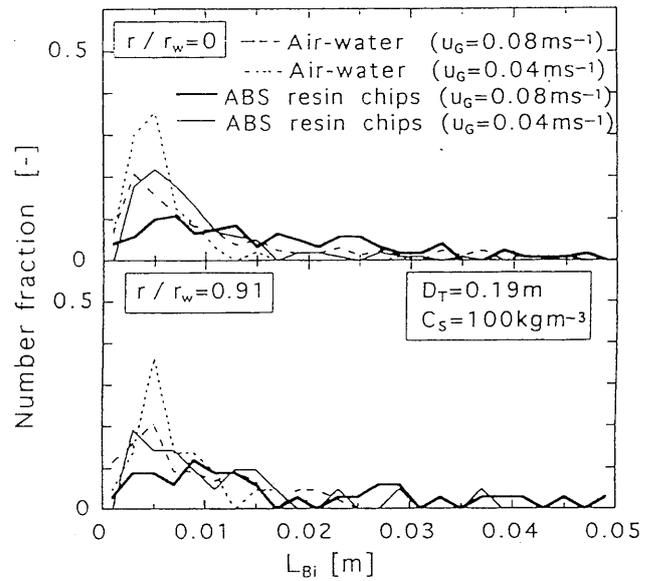
3. 4 結果及び考察

3. 4. 1 気泡中心高さ及び気泡上昇速度の頻度分布

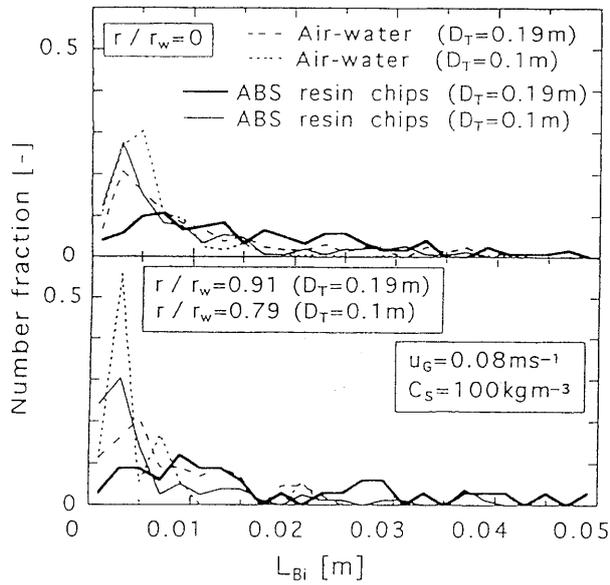
Fig.4は、気泡中心高さ L_{Bi} の各半径位置における頻度分布に及ぼす各種操作条件の影響を示したものである。Fig.4(a)は、塔形式による L_{Bi} の分布の違いを示す。ELC-BCに比較して、N-BCでは L_{Bi} の分布の幅が広く、合体、分裂した気泡が多いことがわかる。ELC-BCでは、半径位置による変化も小さい。これはELC-BCでは気泡が比較的大きい液循環流速($u_G = 0.04, 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で $u_L = 0.40, 0.53 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁾)に同伴されてほぼ一様に上昇し、気泡の合体、分裂が少ないことを示唆している。Fig.4(b)には、N-BCで L_{Bi} の分布に及ぼす塔径 D_T の影響を示す。同一の D_T と半径位置では気液系に比べて懸濁系では小気泡の割合が小さく、大気泡の割合が大きいことがわかる。これから粒子群による合体促進効果が確認できる。気液系と懸濁系の何れの場合も、 D_T が大きくなると小気泡の



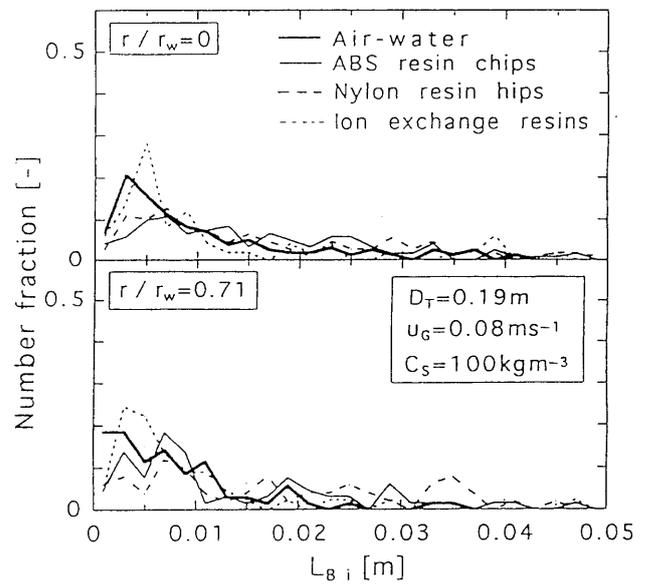
(a) Effect of column type



(c) Effect of u_G (N-BC)



(b) Effect of D_T (N-BC)



(d) Effect of particles (N-BC)

Fig. 4 Effects of operating conditions on distribution of L_{Bi}

割合が小さくなり大気泡の割合が大きくなって、しかも合体による多峰性が顕著になっている。D_Tによるこの変化は、気液系に比べて懸濁系の方が著しい。全般的に塔壁近くでは塔中心に比べて小気泡の頻度が高くなっている。これは塔壁近くでの下降流に小気泡が同伴しやすいためである。Fig.4(c)には、N-BCでのL_{Bi}の分布に及ぼすu_Gの影響を示す。何れの系でもL_{Bi}の分布のu_Gによる変化は上述のD_Tによる変化と類似しており、u_Gが大きいほど粒子による合体効果が顕著に現れている。N-BCでのL_{Bi}の分布に及ぼす粒子の種類の影響をFig.4(d)に示す。終末速度u_tが小さい粒子(イオン交換樹脂)の懸濁系では水-空気系と類似のL_{Bi}の分布となっているが、u_tが大きい粒子(ナイロン樹脂)の懸濁系では大きなL_{Bi}をもつ気泡の頻度が増す傾向が認められる。これはu_tの大きい粒子の方が気泡群の上昇を抑制し易く、後続気泡が先行気泡に追いつき合体し易いためと考えられる。

Fig.4の場合と同じ気泡群について気泡上昇速度u_{Bi}の頻度分布を示したのが、Fig.5である。塔形式の影響を示したFig.5(a)からELC-BCはN-BCに比べてu_{Bi}の分布の幅が小さくなっている。D_T、u_G、及び粒子の種類の影響を示したFigs.5(b)、(c)及び(d)の結果も、それぞれFigs.4(b)、(c)及び(d)に示したL_{Bi}の分布と対応している。これは合体による大気泡が大きなu_{Bi}を生ずることを示している。

3. 4. 2 気泡群特性値の半径方向分布

(1) 気泡通過頻度 f Fig.6にfの半径方向分布を示す。Fig.6(a)をみると、気泡の合体が促進される懸濁系のfは気液系のfに比較して小さく半径方向の変化も小さい。D_Tが大きくなるとfの半径方向の変化が小さくなっており、これはD_Tとともに液循環流が発達し、半径方向の液の混合が大きくなるためと考えられる。Fig.6(b)によると、fはu_Gの増大とともに増加するが気液系の場合に比較して、懸濁系での増加は小さい。粒子の種類の影響(Fig.6(c))については、u_tが小さいイオン交換樹脂の結果が気液系に近い傾向となっているが、u_tが大きい他の粒子の場合には気液系よりfが小さくなっている。しかし、ABS、AS及びナイロン樹脂粒子の結果の間には明確な差は認めにくい。

(2) ガスホールドアップ ε_G ε_Gの半径方向分布に及ぼす各種操作条件の影響について調べた結果、上述のfの分布の場合とほぼ類似の傾向が認められた。

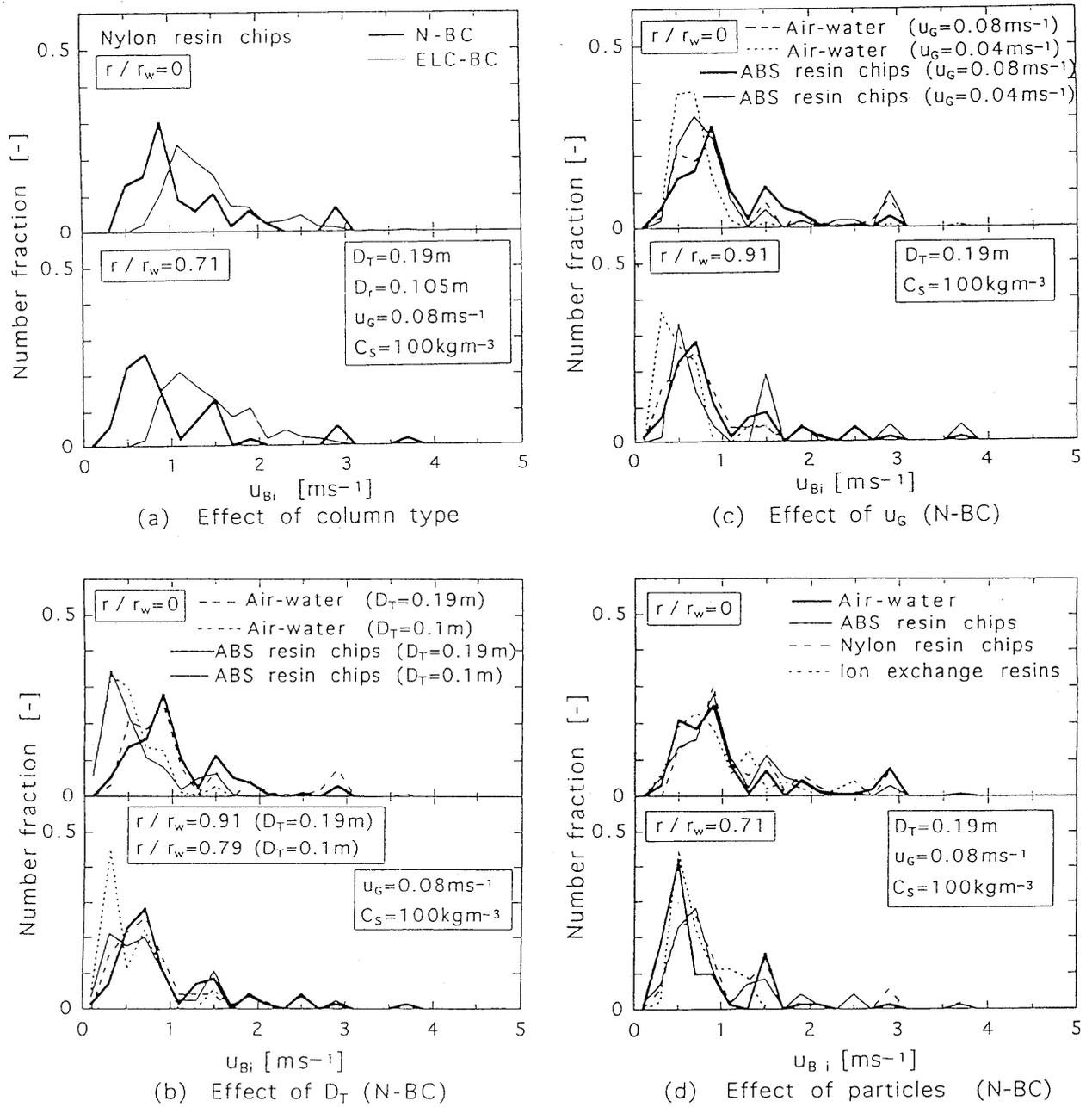


Fig. 5 Effects of operating conditions on distribution of $u_{B i}$

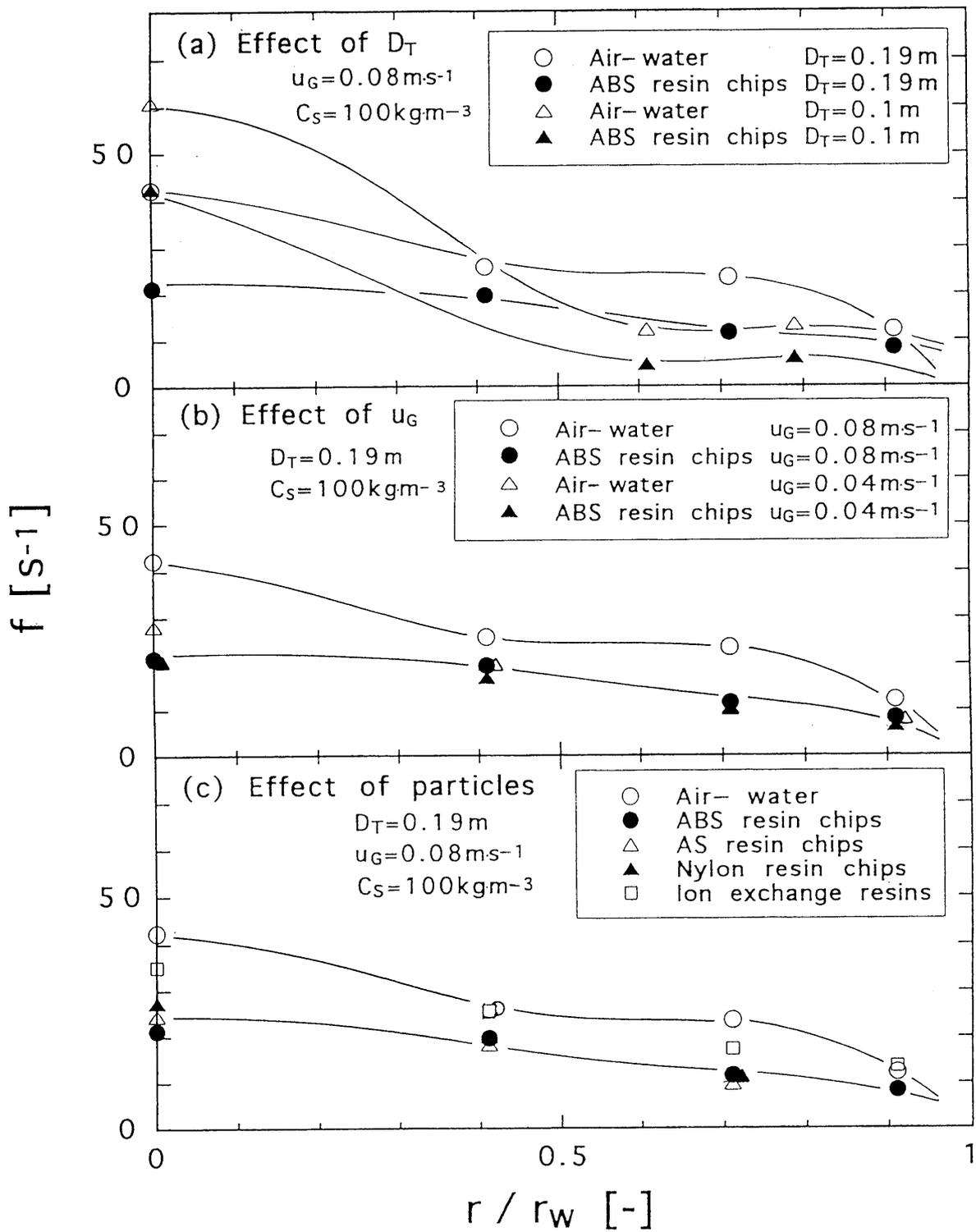


Fig. 6 Effects of operating conditions on radial distribution of f (N-BC)

ここで得られた ε_G に、各測定位置が代表する断面積の塔断面に対する割合を乗じて求めた ε_G の塔断面平均値 (0.05~0.2) は、塔平均値を表す静圧勾配法による値と $\pm 10\%$ の精度で一致した。

(3) 平均気泡中心高さ L_B Fig.7 は L_B の半径方向分布を示す。何れの操作条件においても、 f と ε_G の値は塔中心で最大で塔壁に向かって単調に減少するのに対して、 L_B の分布はいくぶん複雑であるが L_B の半径位置による変化はほぼ無視できる。Fig.7(a)、(b) をみると懸濁系の L_B は気液系における L_B に比べて大きく、また D_T と u_G が大きいほど懸濁系と気液系の L_B の差が大きくなっている。懸濁系での L_B に及ぼす粒子の種類の影響については、上述の f と ε_G に対する影響とほぼ同じであることがわかる (Fig.7(c))。

(4) 平均気泡上昇速度 u_B u_B の半径方向分布を調べた結果、気液系及び懸濁系ともに u_B の半径位置による変化はほぼ無視でき、両系での u_B 値もほぼ等しいことがわかった。何れの系でも D_T と u_G が大きくなると気泡の合体が促進されるため u_B は大きくなった。粒子の種類による u_B の分布の違いは殆ど認められなかった。

(5) 塔形式の影響 ELC-BC で得られた f 、 ε_G 、 L_B 及び u_B を N-BC のそれらと比較した結果を Fig.8 に示す。N-BC と比べると ELC-BC では気泡が液循環流に伴って上昇するため、 f 、 ε_G は小さく、また L_B 、 u_B は気泡の合体が抑制されていて小さくなっている。気液系と懸濁系の何れの場合も N-BC に比べて ELC-BC の f と ε_G の半径位置による変化の度合は小さい。同図中には N-BC で類似の操作条件での 1 針式¹⁰⁾ 及び 2 針式^{6, 21, 22)} の探針法による文献値も示している。各気泡群特性値とも文献値の傾向と一致している。ここで Yu_r ²²⁾ は光ファイバプローブを用いている。

3.4.3 ガス空塔速度 u_G の推算

(1) 局所気泡諸特性値間の関係 本探針法が気泡の中心軸高さを検出し、しかも探針による変形もある程度避けられないことを考慮して探針を通過する気泡の球相当径 d_{BS} を L_B の 1.5 倍と仮定し、 u_G の推算に用いた。

ある任意の塔半径位置 r で一定の気泡径 d_{BS} の球形気泡群が一定の気泡上昇速度 u_B で垂直に上昇しているとする。これらの気泡の通過頻度とガスホールドアップをそれぞれ f_r と $\varepsilon_{G,r}$ とし、ある気泡が単位時間 (1s) の間に上昇す

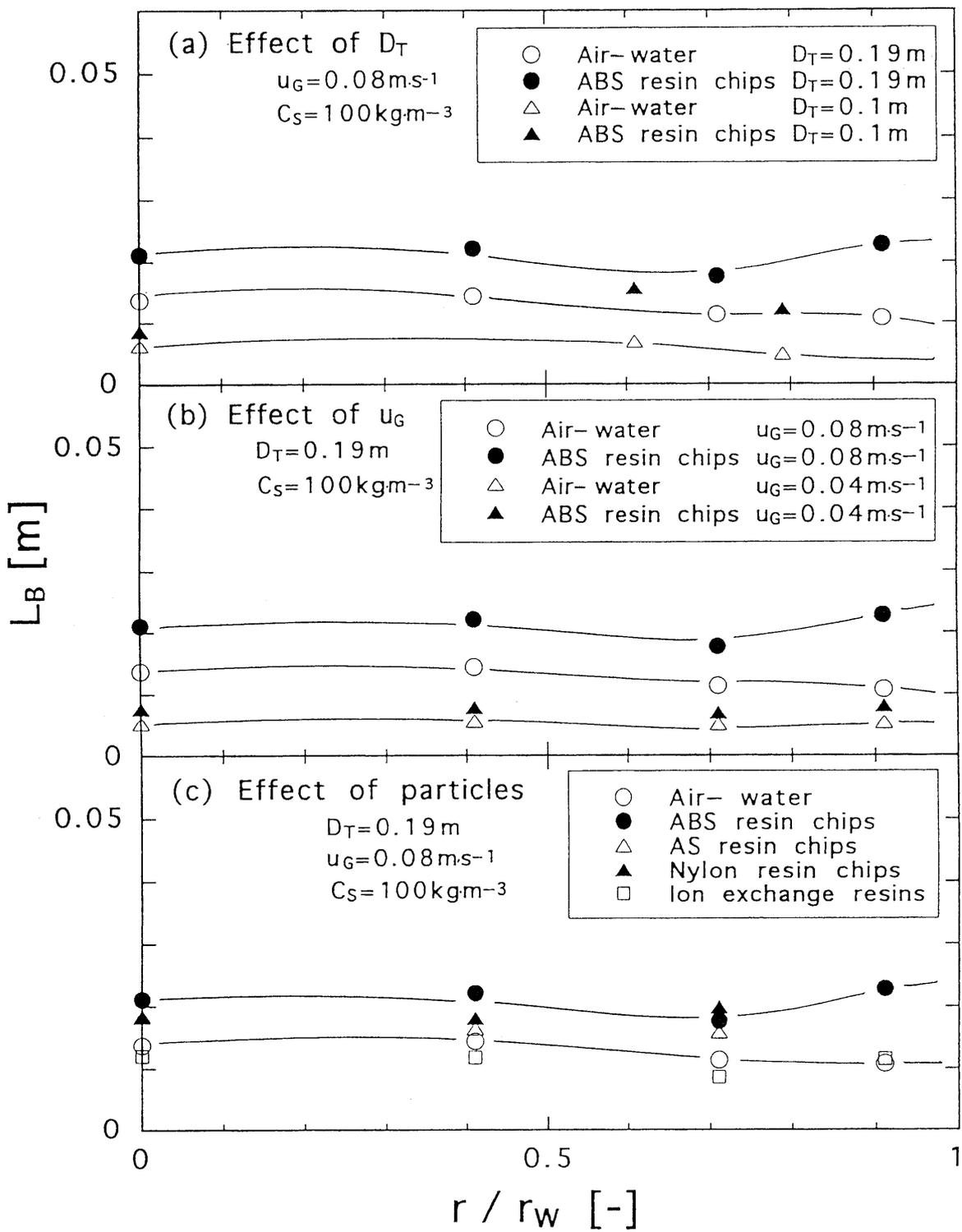


Fig. 7 Effects of operating conditions on radial distribution of L_B (N-BC)

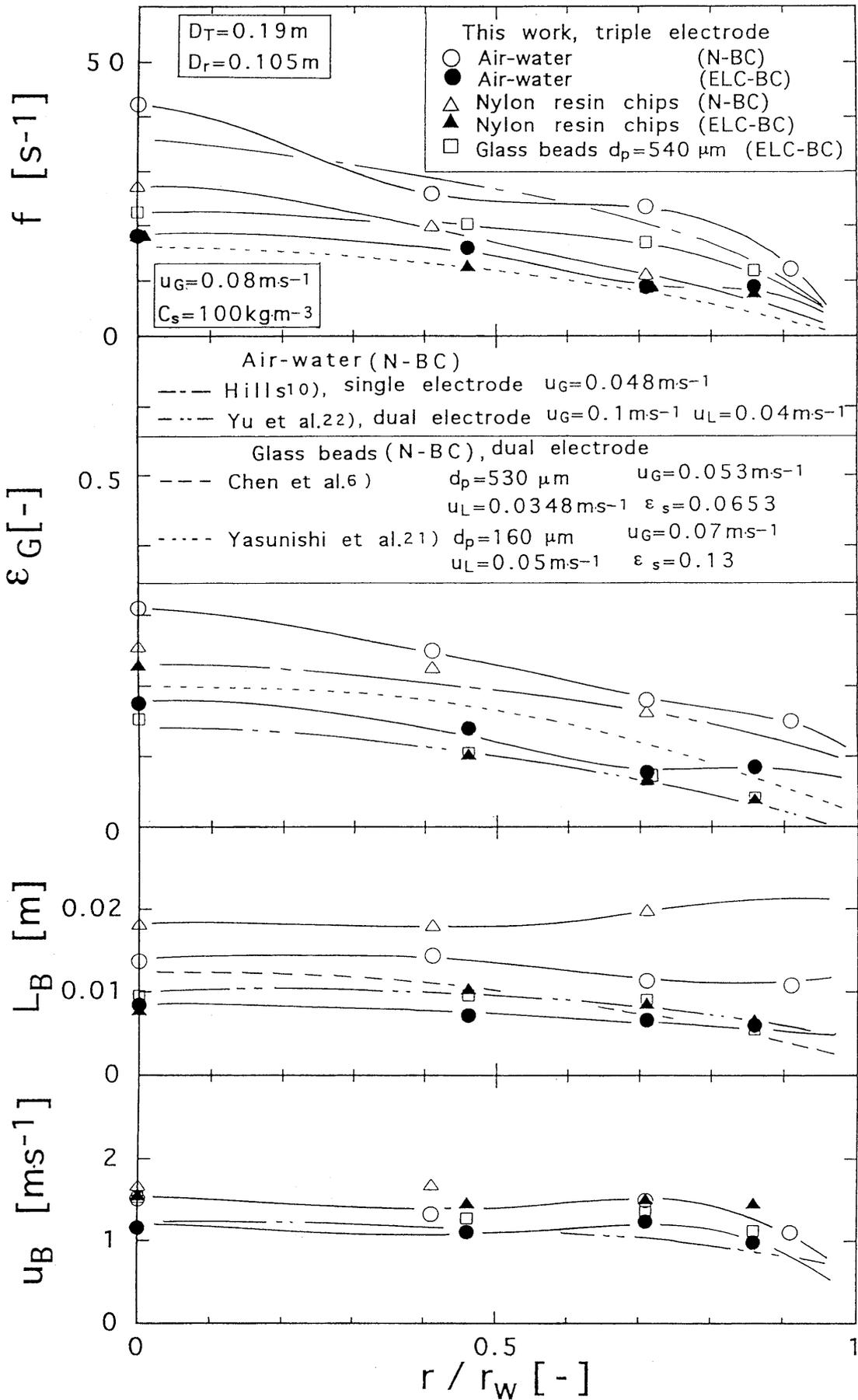


Fig. 8 Radial distribution of f , ϵ_G , L_B , and u_B for ELC-BC and N-BC

る空間に着目すると、気泡断面積 $\{(\pi/4)d_{BS}^2\}$ に等しい局所断面積を通過するガスの体積収支Eq. (7)から、局所ガス空塔速度 u_{Gr} はEq. (8)で表される。

$$u_{Gr}\{(\pi/4)d_{BS}^2\} = f_r\{(\pi/6)d_{BS}^3\} = u_B \varepsilon_{Gr}\{(\pi/4)d_{BS}^2\} \quad (7)$$

$$u_{Gr} = (2/3) d_{BS} f_r = u_B \varepsilon_{Gr} \quad (8)$$

実際の個々の気泡は様々な方向に運動するため、この場合の f と ε_G をそれぞれ f_r' と ε_{Gr}' とし、また半径位置 r で下方の針電極を通過する気泡群が探針の中心軸上を垂直上昇して上方の針電極を通過する確率を P とするとEq. (8)は次のようになる。

$$u_{Gr} = (2/3) d_{BS} f_r' P = u_B \varepsilon_{Gr}' P \quad (9)$$

u_G が小さくて各気泡がほぼ独立に垂直上昇する気泡流領域及び u_G が極端に大きい D_T が小さくて気泡が D_T とほぼ等しくなるスラグ流領域では、垂直上昇する気泡が支配的なため P は近似的に1と考えられる。

しかし、 u_G と D_T が比較的大きくて気泡が局所的にみればほぼ一様にあらゆる方向に運動するチャーン乱流領域では、様々な方向から上昇してくる気泡(これらの気泡数は全気泡数の1/2に相当)が垂直上昇して探針でサンプリングされるためには、気泡が下方の針電極で検出され、その後上方の針電極で検出される必要がある。したがって、 P は、Fig.9に示すように上方の針電極の検出範囲の面積と、下方の針電極で検出された気泡の到達範囲を示す半球面の表面積との比として与えられ、次のように導くことができる。

$$P = 1 / [8\{0.25 + (\ell / d_{BS})^2\}] \quad (10)$$

本実験では、探針の上下針電極間の距離 ℓ が通常の場合(2~3mm)^{8, 20}に比べてかなり大きく、かつ $\ell > d_{BS}/2 = (3/4)L_B$ の条件をほぼ満たしているため、針電極の検出範囲は近似的に点とみなせる。したがって、Eq. (10)で計算される P 値は、探針の存在が気泡の運動に影響を及ぼさない限り、探針の位置での気泡がその中心軸上を垂直上昇する確率に等しいと近似できる。

(2)局所ガス空塔速度 u_{Gr} の推算 探針の中心軸上を垂直に上昇してくる気泡群を十分長い時間観測し、これら各気泡のガス空塔速度に対する寄与分を気泡通過頻度と気泡径(気泡体積)あるいはガスホールドアップと上昇速度から求め、これらの総和をとれば u_{Gr} が得られる。実際には垂直上昇して下方の針電極を通過してサンプリングされる気泡の径には分布があり、しかも気泡は探針

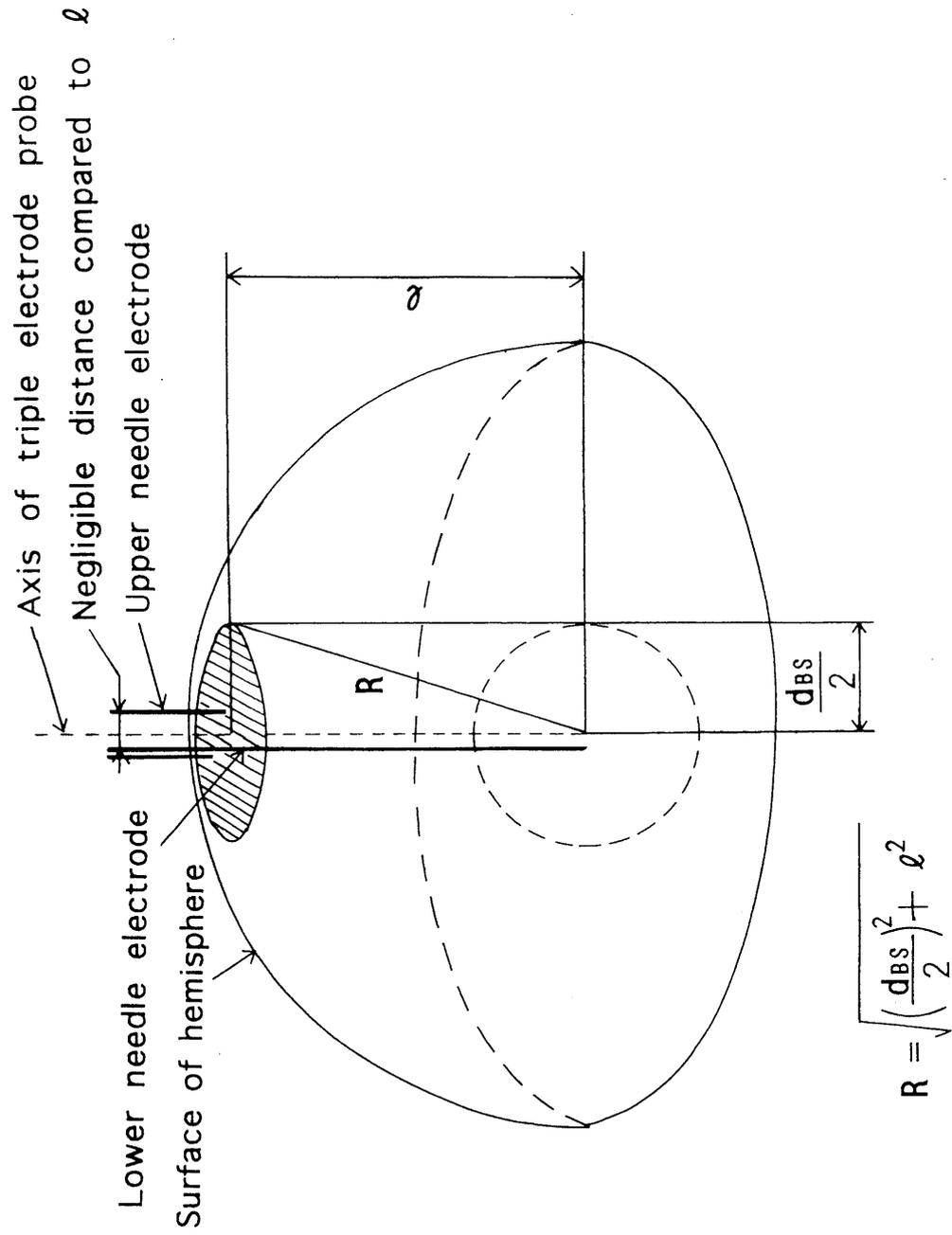


Fig. 9 Calculation of probability P that a bubble rises vertically through triple electrode probe in churn turbulent flow

の存在により上昇方向が変えられ、必ずしも上方の針電極を通過するとは限らない。そこで d_{BSi} なる気泡径をもつ気泡の真の通過頻度 f_i は、この気泡が垂直上昇する確率 P_i に比例し、この比 f_i/P_i がこれらそれぞれの実測値 f_i' と P_i' の比 f_i'/P_i' に等しいと考え、次式によって f_i を推定した。

$$f_i = f_i' (P_i/P_i') = f_i' (P_i/P_{obs.}) \quad (11)$$

ここで、 P_i はチャーン乱流では Eq. (10) で $d_{BS} = d_{BSi}$ として計算されるが、 P_i' は探針の出力信号から決定することができないため、探針によってサンプリングされた気泡径 d_{BSi} 全てについての平均値 $P_{obs.}$ で近似した。 $P_{obs.}$ の値は、探針で検出された全ての垂直上昇気泡群の通過頻度 $\Sigma f_i'$ 及び探針に達した全気泡頻度 f_r' を用いて各流動状態ごとに次のように求められる。気泡流とスラグ流ではほぼ全ての気泡は上昇するので $P_{obs.} = \Sigma f_i' / f_r'$ 、チャーン乱流では $f_r' / 2$ の気泡群が上昇するとみなせ $P_{obs.} = \Sigma f_i' / (f_r' / 2)$ で与えられる。

$P_i/P_{obs.} = \alpha_i$ とおくと、 α_i は Eq. (11) からわかるように探針の存在による垂直上昇気泡数の減少に対する補正係数である。Eq. (10) で与えられる P_i と上述の $P_{obs.}$ を用いて各流動領域ごとの α_i の算出法をまとめたのが Table 2 である。ここで気泡流とチャーン乱流及びチャーン乱流とスラグ流の2つの遷移域では、それぞれの隣接領域の P_i の算術平均値を採用している。なお、スラグ流では全ての気泡は探針によって検出されるはずであるから、 $P_i = 1$ かつ $P_{obs.} = 1$ 、すなわち $\alpha_i = 1$ である。

d_{BSi} なる気泡群による u_G の寄与分 u_{Gri} を Eqs. (9)、(11) によって求めて、サンプリングされた全気泡群について総和をとると、次式のように局所のガス空塔速度 $u_{Gr} = \Sigma u_{Gri}$ が得られる。

$$u_{Gr} = \Sigma \{ (2/3) d_{BSi} f_i' \alpha_i \} \quad (12)$$

一方、 d_{BSi} なる気泡群によるガスホールドアップ ε_{Gi} は、Eq. (11) と同様にして次式で推定される。

$$\varepsilon_{Gi} = \varepsilon_{Gi}' (P_i/P_i') = \varepsilon_{Gi}' \alpha_i \quad (13)$$

ここで、 ε_{Gi}' は d_{BSi} なる気泡群によるガスホールドアップの実測値である。

同一の u_{Bj} をもつ気泡群には種々の気泡径をもつ気泡が含まれるため、 u_{Bj} で ε_{Gi} なる各気泡の u_{Gr} に対する寄与を考慮して Eqs. (9)、(13) に基づき次式が

Table 2 Calculation of P_i , P_{obs} . and α_i for each flow regime

Flow regime	P_i	P_{obs} .	$\alpha_i = P_i / P_{obs}$.
Bubble	1	$\Sigma f_i' / f_r'$	$1 / (\Sigma f_i' / f_r')$
Transition	$(1 + P_i) / 2$	$\Sigma f_i' / f_r'$	$(1 + P_i) / 2 (\Sigma f_i' / f_r')$
Churn-turbulent	P_i	$\Sigma f_i' / (f_r' / 2)$	$2 P_i / (\Sigma f_i' / f_r')$
Transition	$(P_i + 1) / 2$	$\Sigma f_i' / (f_r' / 2)$	$(P_i + 1) / 4 (\Sigma f_i' / f_r')$
Slug	1	1	1

Values of P_i above are calculated from Eq. (10).

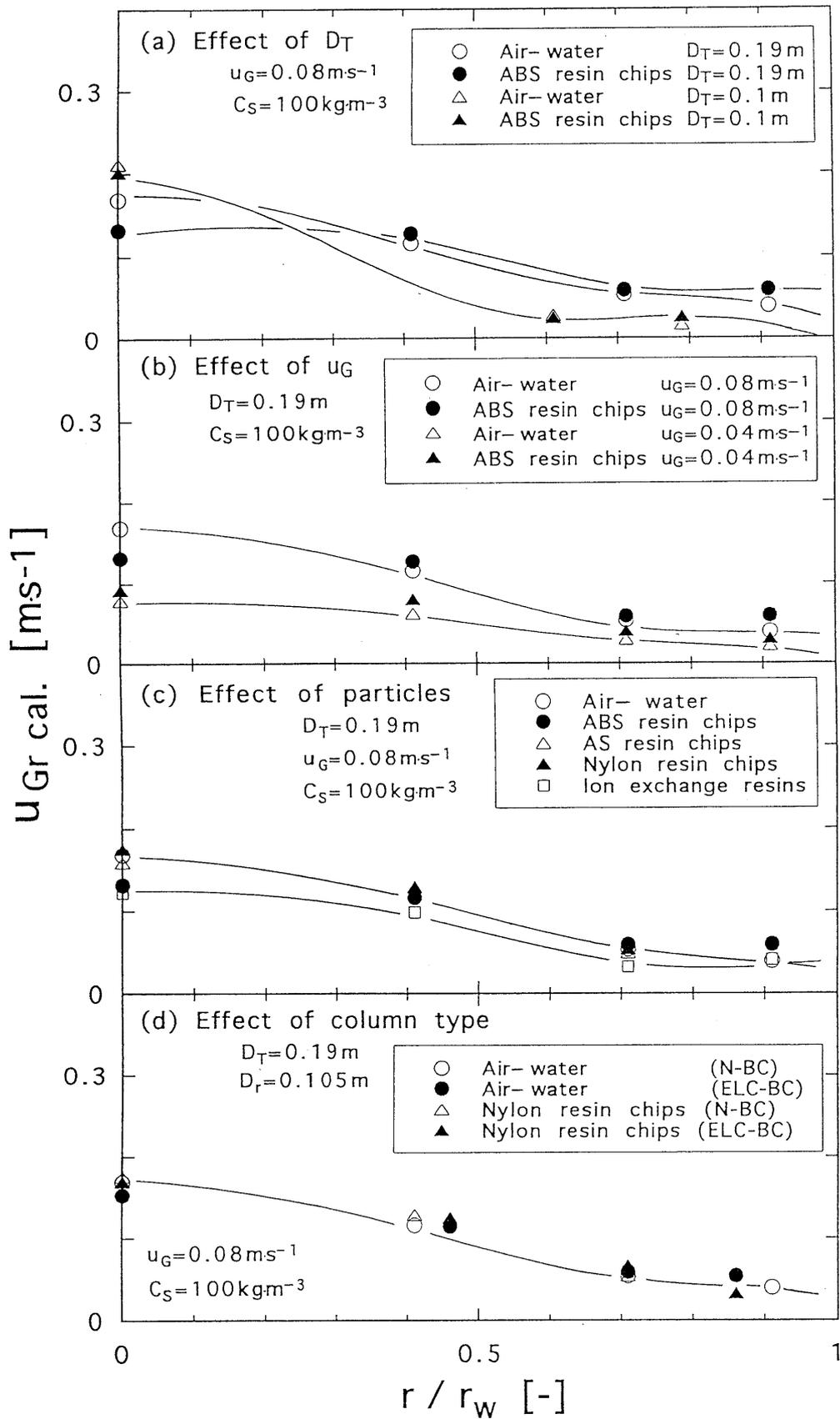
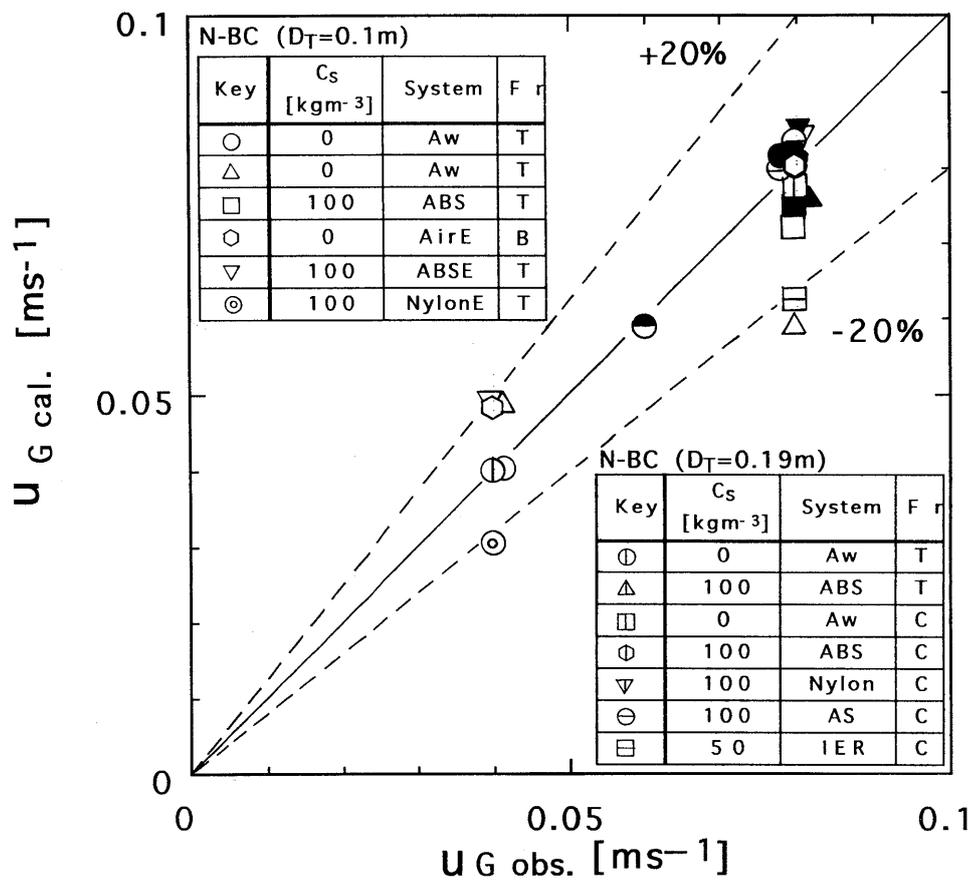
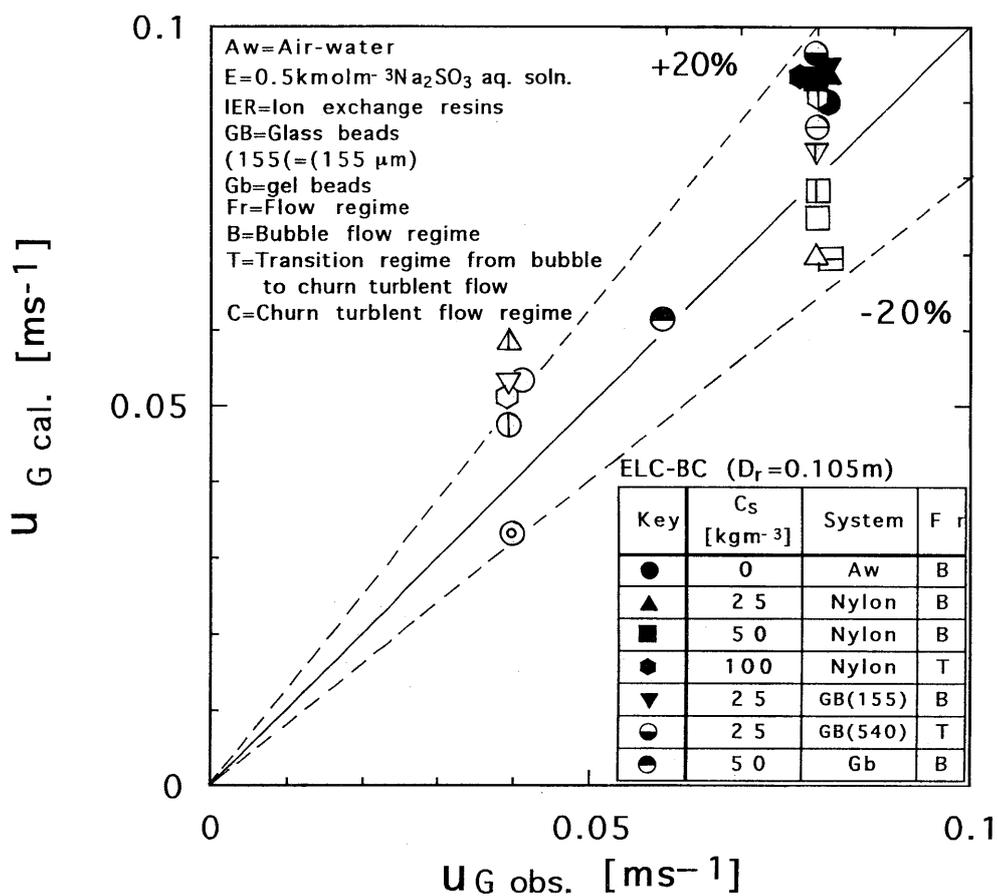


Fig. 10 Radial distribution of $u_{GR \text{ cal.}}$ from Eq.(12a) for various operating conditions



(a) U_G cal. from Eq. (12a)



(b) U_G cal. from Eq. (14a)

Fig. 11 Comparison of u_G cal. with u_G obs.

導かれる。

$$u_{Gr} = \sum_j \{ u_{Bj} (\sum_i \varepsilon_{Gi} \alpha_i) \} \quad (14)$$

各気泡について、対応するパルス波の遅れ時間 ΔT_i 、パルス幅 t_i と τ_i 、測定時間 T を用いると、サンプリングされた各気泡の通過頻度及びガスホールドアップは、 $f_i = 1/T$ 、 $\varepsilon_{Gi} = \tau_i/T$ 、 $i = j$ であり、Eqs.(3)、(4)からそれぞれ $u_{Bj} = \ell / \Delta T_j$ 、 $d_{BSi} = 1.5 \ell t_i / \Delta T_i$ であるから、Eq.(12)と(14)はそれぞれ次のように表される。

$$u_{Gr} = (\ell / T) \{ \sum (t_i / \Delta T_i) (\alpha_i) \} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} u_{Gr} &= (\ell / T) \{ \sum_j \{ (1 / \Delta T_j) (\sum_i \tau_i \alpha_i) \} \} \\ &= (\ell / T) \{ \sum (\tau_i / \Delta T_i) (\alpha_i) \} \end{aligned} \quad (14a)$$

Eq.(12a)を用いて求めた u_{Gr} の半径方向の分布をFig.10に示す。 D_T が小さくなると半径方向の変化が大きくなっている。これは、 D_T が小さいと半径方向の液の混合が小さく塔中央部を気泡群が上昇し易いためと考えられる。粒子の種類と塔形式の違いによる影響は小さいことがわかる。

(3) ガス空塔速度の計算値と実測値の比較 u_{Gr} の塔断面平均値が u_G の推算値 $u_{Gcal.}$ である。Fig.11は、 $u_{Gcal.}$ と操作条件としての $u_{Gobs.}$ を比較したものである。 u_G の推算値は実測値とほぼ±20%の精度で一致している。なお、この計算の過程で得られた α_i 値は半径位置にも依存するが、例えばN-BCのチャーン乱流で1.1~2.4、ELC-BCの気泡流領域では1.4~1.7であった。 α_i 値を計算する際に必要な流動状態は、 D_T 、 u_G 及び塔形式などの操作条件及び視覚観察から推定できる¹¹⁾。Fig.11に示したELC-BCの結果から、気泡群が液循環流に同伴して気泡流動となり易いこと、かつ u_i の大きいナイロン樹脂と540 μ mのガラスビーズの懸濁系では合体が促進されチャーン乱流への遷移域となることが確認できる。流動状態が予測できない場合には、Eqs.(12a)、(14a)による u_G の計算値が実測値に一致するようにTable 2に示した α_i 値の計算法を探索すれば、逆に流動状態が判別できる。

3. 5 結 言

液回分式懸濁気泡塔で粒子群の存在による複雑な気泡群の挙動を3針式電気抵抗探針を用いて追跡し、その出力信号波形を解析することにより、以下の結

論を得た。

- (1) 標準型と外部循環式エアリフト型の懸濁気泡塔において液と粒子の物性や操作条件を変化させて測定した出力信号波形は、塔内の流動状態とよく対応していた気液系と懸濁系の出力信号波形の比較から、粒子群による気泡群の合体、分裂などの相互作用に対する促進効果が確認できた。
- (2) 3針式の電気抵抗探針を用いると、探針を垂直上昇して通過する気泡の判別が容易になり、実際の気泡が探針を通過するときの状態や粒子群の影響を考慮した出力波形の解析から気泡群特性値が算出できた。
- (3) 気泡の大きさと気泡上昇速度の頻度分布、通過頻度、ガスホールドアップ、平均気泡中心高さ及び平均上昇速度の半径方向分布は、各種の流動状態、粒子群及び塔形式の影響をよく表していた。
- (4) 個々の気泡の特性値を用い、かつサンプリングされる垂直上昇気泡数の探針の存在による減少を考慮した補正係数 α_i を各気泡流動状態毎に計算し適用することによって、各半径位置でのガス空塔速度を推算することができた。これらを塔断面積平均して得たガス空塔速度は実測値とほぼ±20%の精度で一致した。

Nomenclature

C_s	= average solid concentration (kg-solid/m ³ -slurry)	
D_r	= diameter of riser	{m}
D_T	= diameter of bubble column	{m}
d_{BS}	= sphere equivalent diameter	{m}
d_p	= average diameter of solid particles	{m}
f	= bubble frequency defined as Eq. (1)	{s ⁻¹ }
f_i	= intrinsic frequency of bubble i rising vertically	{s ⁻¹ }
f_i'	= observed frequency of bubble i rising vertically	{s ⁻¹ }
f_r	= ideal bubble frequency at r	{s ⁻¹ }
f_r'	= observed bubble frequency at r , same as f	{s ⁻¹ }
L_B	= vertical axis length of bubble	{m}
l	= separation distance between upper and lower electrodes	{m}
P	= probability that a bubble rises vertically through triple electrode probe	{-}
P_i	= intrinsic probability that bubble i rises vertically	{-}
P_i'	= observed probability that bubble i rises vertically	{-}
$P_{obs.}$	= observed average probability that bubbles rise vertically	{-}
R	= radius defined as shown in Fig. 9	{m}
r	= radial distance from column axis	{m}
r_w	= radius of column	{m}
T	= sampling time	{s}
ΔT_i	= delay time between needle electrode 1 and needle electrode 2 or 3 for bubble i	{s}
t_i	= effective gas phase residence time of triple electrode probe for bubble i	{s}
u_B	= bubble rise velocity	{m·s ⁻¹ }
u_G	= superficial gas velocity	{m·s ⁻¹ }
u_L	= superficial liquid velocity	{m·s ⁻¹ }
u_t	= terminal velocity of single particle	{m·s ⁻¹ }
α_i	= correction factor defined as $P_i/P_{obs.}$	{-}
ϵ_G	= gas holdup defined as Eq. (2)	{-}
ϵ_{Gi}	= intrinsic gas holdup of bubble i rising vertically	{-}
ϵ_{Gi}'	= observed gas holdup of bubble i rising vertically	{-}
ϵ_{Gr}	= ideal gas holdup at r	{-}
ϵ_{Gr}'	= observed gas holdup at r , same as ϵ_G	{-}
ϵ_s	= mean solid holdup	{-}
ρ_p	= density of solid particle	{kg·m ⁻³ }
τ_i	= gas phase residence time of needle electrode 1 for bubble i	{s}
(Subscripts)		
cal.	= calculated value	
i	= bubble i , bubble size class i	
j	= bubble j , bubble size class j	
obs.	= observed value	
r	= radial position	

Literature cited

- 1) Akita, K. and F. Yoshida: Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 13, 84-90 (1974)
- 2) Azakami, F., : Thesis, Yamaguchi University, Japan, (1993)
- 3) Bugmann, G., J. B. Lister and V. von Stocker: Can. J. Chem. Eng., 69, 474-480 (1991)
- 4) Burgess, J. M. and P. H. Calderbank: Chem. Eng. Sci., 30, 743-750, 1107-1121 (1975)
- 5) Chen, R. C., J. Reese and L. -S. Fan: AIChE J., 40, 1093-1104 (1994)
- 6) Chen, Z., C. Zheng and Y. Feng: Chem. Eng. Sci., 50, 231-236 (1995)
- 7) Fischer, J., H. Kumazawa and E. Sada: Chem. Eng. Proc., 33, 7-21 (1994)
- 8) Fukuma, M., K. Muroyama and A. Yasunishi: J. Chem. Eng. Japan, 20, 28-33 (1987)
- 9) Furumoto, K., T. Imura and K. Nakao: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 21, 196-203 (1995)
- 10) Hills, J. H. : Trans. Inst. Chem. Eng., 52, 1-9 (1974)
- 11) Kawagoe, M., T. Inoue, K. Nakao and T. Otake: Kagaku Kogaku, 38, 733-739 (1974)
- 12) Koide, K., S. Morooka, K. Ueyama, A. Matsuura, F. Yamashita, S. Iwamoto, Y. Kato, H. Inoue, M. Shigeta, S. Suzuki and T. Akehata: J. Chem. Eng. Japan, 12, 98-104 (1979)
- 13) Miyahara, T. and L. -S. Fan: J. Chem. Eng. Japan, 25, 378-382 (1992)
- 14) Nakao, K., K. Furumoto and F. Azakami: Preprint of 2nd German-Japanese Symposium Bubble Column, p. 207 (1991)
- 15) Otake, T., S. Tone, K. Nakao and Y. Mitsuhashi: Chem. Eng. Sci., 32, 377-383 (1977)
- 16) Rigby, G. R., G. P. Van Blockland, W. H. Park and C. E. Capes: Chem. Eng. Sci., 25, 1729-1741 (1970)
- 17) Ueyama, K. and T. Miyauchi: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 19-23 (1977)
- 18) Ueyama, K. and T. Miyauchi: *ibid.*, 3, 115-121 (1977)
- 19) Warsito, A. Maezawa, S. Uchida and S. Okamura: Proceeding of the 4th Asian Conference on Fluidized-Bed & Three-Phase Reactors: 271-277 (1994)
- 20) Yamashita, F., Y. Mori and S. Fujita: J. Chem. Eng. Japan, 12, 5-9 (1979)
- 21) Yasunishi, A., M. Fukuma and K. Muroyama: J. Chem. Eng. Japan, 19, 444-448 (1986)
- 22) Yu, Y. H. and S. D. Kim: Chem. Eng. Sci., 46, 313-320 (1991)

第4章 グルコースオキシダーゼによるグルコースの空気酸化を用いる酸素移動特性の測定

4.1 緒言

バイオリアクターの設計のためには、気液間酸素移動容量係数 $k_{L,a}$ や、固液間酸素移動係数 k_s が不可欠である。とくに、各種の栄養源や消泡剤、菌体とその複雑な生成物を含む培養液に対しては、 $k_{L,a}$ や k_s の知見は十分とはいえない。そこで、共存物質の影響を受けず、迅速、簡便で適用範囲の広い測定法が望まれる。

グルコースオキシダーゼ(GO)を触媒とするグルコースの酸素酸化反応は、酵素の基質特異性のため反応速度が共存物質の影響を受けにくく、再現性の良さが期待できる。したがって、本反応系を用いて、液境膜を通しての酸素移動速度とGOを含むグルコース溶液本体での溶存酸素DOの反応消失速度、あるいは溶液本体からGOを固定化した粒子表面への酸素移動速度が釣り合う定常状態が得られると、DO濃度の定常値と速度定数の値から $k_{L,a}$ あるいは k_s を求めることができる。

これまで、反応を用いる $k_{L,a}$ の測定法として亜硫酸ソーダの酸化反応がよく用いられているが、本反応は速度定数の再現性が乏しいため¹²⁾、亜硫酸ソーダの減少速度の測定から $k_{L,a}$ が算出されている。これに対してGO反応系を用いる上述の定常法は、DOメーターによってDO濃度の定常値を測定すればよく、迅速、簡便で適用範囲も広いと考えられる。

GO反応系を用いる $k_{L,a}$ の測定法に関しては、これまでHsiehら⁷⁾、Leeら⁹⁾、Linekら^{10, 11)}によって検討されているが、得られた $k_{L,a}$ 値の妥当性について疑問が残されたままであり¹¹⁾、かつ各種の共存物質の影響について全く検討されていない。一方、本反応系を用いる k_s の測定に関する研究はほとんど見あたらない。

本研究では、まず $k_{L,a}$ の測定法を確立するために、各種共存物質の反応速度に及ぼす影響を調べた。次に、通気攪拌槽とドラフト管付気泡塔において本定常法によって $k_{L,a}$ を測定し、物理吸収による結果と比較検討し、さらに各種物質が共存する系への適用性を調べた。一方 k_s の測定法を確立するために、

まずアルギン酸カルシウムゲルに包括固定化したG O粒子の反応速度式を、遊離のG Oの反応速度式に活性利用率を考慮した形で表した。次に、上記の接触装置において $k_L a$ 値、反応速度式及び固定化G Oゲル粒子懸濁下でのD Oの定常濃度を用いて k_s 値を決定し、物理溶解系による結果と比較検討した。

4. 2 G O反応を用いる酸素移動特性の決定

4. 2. 1 遊離G O反応の速度式と速度パラメーター

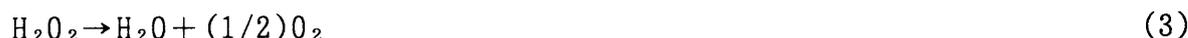
これまでの研究^{1, 2, 4, 5, 6, 10, 13, 20}によると、本反応は総括的には次の量論式Eq. (1)と反応速度式Eq. (2)によって表される。



$$-r_G = -dC_G/dt = k_{CAT} C_E / (1 + K_{m.G}/C_G + K_{m.O}/C_O) = V_M C_O / (K_M + C_O) \quad (2)$$

ここでGおよびLは、それぞれグルコースおよびグルコノラクトンであり、 $-r_G$ はGの減少速度である。

過酸化水素 H_2O_2 がある濃度以上蓄積するとG Oを失活させるため、 H_2O_2 を分解する酵素カタラーゼC A Tを共存させる。



したがって過剰量のC A Tを添加すれば、総括的には次の単一反応(4)が起こっているものとみなせる。



この場合の酸素の消失速度 $-r_{O_2}$ はEq. (2)を用いて次のように表される。

$$-r_{O_2} = -dC_O/dt = (1/2)(-r_G) = (1/2)V_M C_O / (K_M + C_O) \quad (5)$$

C_G が C_O に対して十分過剰である場合には、Eq. (5)を初期条件 $t=0$; $C_O=C_{O.o}$ の下で積分すると次式が得られる。

$$(1/2)\{tC_{E}/(C_{O.o}-C_O)\} = (K_M C_E/V_M)\{\ln(C_{O.o}/C_O)\}/(C_{O.o}-C_O) + C_E/V_M \quad (6)$$

したがって、速度データをEq. (6)に基づいて、 $tC_E/(C_{O.o}-C_O)$ 対 $\ln(C_{O.o}/C_O)/(C_{O.o}-C_O)$ の形にプロットして得られた直線の傾きと切片から、それぞれ $K_M C_E/V_M = K_{m.O}/k_{cat}$ と $C_E/V_M = (K_{m.G}/k_{cat})/C_G + (1/k_{cat})$ の値が求められる。次に異なる C_G における C_E/V_M の値を $1/C_G$ に対してプロットすると、得られる直線の傾きと切片から各速度パラメーター k_{cat} 、 $K_{m.G}$ および $K_{m.O}$ の値が求められる。

4. 2. 2 固定化GO反応の速度式

固定化のために仕込んだGOのうち反応に有効に利用される割合を α とし、この酵素によるゲル粒子内の酸化反応が遊離GOの場合と同じ速度パラメータ値を持つとすれば、ゲル粒子単位容積当たりの反応速度 $(-r_{O_2})_g$ は次のように表される。

$$(-r_{O_2})_g = (1/2) \alpha V_M C_0 / (K_M + C_0) \quad (2-a)$$

反応容積 $V_L [cm^3]$ の密閉型回分反応器にゲル粒子 $V_g [cm^3]$ を懸濁して反応させた場合、ゲル粒子内のDO濃度と溶液中の C_0 の間に擬定常状態を仮定すると、 C_0 の経時変化は次のように表される。

$$-dC_0/dt = (1/2) \{ \alpha V_M C_0 / (K_M + C_0) \} (V_g / V_L) \quad (5-a)$$

Eq. (5-a)を積分すると次式が得られる。

$$(1/2) \{ t C_E / (C_{0,0} - C_0) \} (V_g / V_L) = (K_M C_E) / (\alpha V_M) \{ \ln(C_{0,0} / C_0) \} / (C_{0,0} - C_0) + C_E / (\alpha V_M) \quad (6-a)$$

速度データをEq. (6-a)に基づき、 $(1/2) t C_E / (C_{0,0} - C_0)$ 対 $\ln(C_{0,0} / C_0) / (C_{0,0} - C_0)$ の形にプロットし、得られる直線の傾き $K_{m,0} / (\alpha k_{cat})$ または切片 $(K_{m,0} / C_0 + 1) / (\alpha k_{cat})$ から α の値が求められる。このようにして α の概略値が得られると、Eq. (6-a)による C_0 の経時変化の計算結果と実測結果が最もよく合致するように α の最適値を探索することができる。

4. 2. 3 気液間物質移動係数 $k_L a$

(1)定常法 定常状態では液境界膜内酸素移動速度と液体内反応消失速度が釣り合っている。

$$k_L a (\overline{C_0} - C_{0,s}) V_L = (-r_{O_2})_{CO=CO,s} V_L \quad (7)$$

ここで $C_{0,s}$ は定常状態酸素濃度、 $\overline{C_0}$ は気液界面での溶存酸素濃度の装置内平均値である。

液相を完全混合、気相を押し出し流れとみなして¹⁶⁾ C_0 を評価し、反応速度式Eq. (5)を用いて整理すると、 $k_L a$ を与える次式Eq. (8)が導かれる。

$$k_L a = - (F_G H_o / V_L R T) \cdot \ln [1 - (V_L R T / F_G H_o) \cdot V_M / 2 (1 - H_s) \{ (K_M / H_s) + C_{0,i} \}] \quad (8)$$

ここで $C_{0,i}$ は入口酸素分圧に平衡な溶存酸素濃度、 $H_s = C_{0,s} / C_{0,i}$ =飽和度である。

本測定法では、GOを添加して反応を開始する前にDO電極によって $C_{0,i}$ を

測定し、ついでG Oを添加して反応を開始後定常状態に達したときの $C_{o,s}$ を測定すれば、Eq.(8)によって k_{La} が算出できる。なお、本実験条件下では、液境膜内での反応速度と拡散速度の比を表す因子¹⁵⁾ $\gamma = 0.004 \sim 0.147$ となり液境膜内での反応量が無視できる条件である $\gamma < 0.3$ を十分に満足している。

(2)物理吸収法 拡散のみによる酸素移動速度式 $dC_o/dt = k_{La}(\overline{C_o} - C_o)$ を定常法の場合と同様にして $\overline{C_o}$ を評価して、初期条件 $t=0; C_o=C_{o,0}$ の下で積分すると次式が得られる。

$$\ln\{(C_{o,i} - C_{o,0}) / (C_{o,i} - C_o)\} = (F_G H_o / V_L RT) \cdot [1 - \exp\{-(V_L RT / F_G H_o) k_{La}\}] t \quad (9)$$

本測定法では、G Oを添加しないグルコースを含む緩衝液（液物性を同一にするようにC A Tは加える）をあらかじめ不活性ガスを通気して脱酸素し、空気を通気後 C_o の経時変化をD O電極で追跡する。得られたデータをEq.(9)に基づき $\ln\{(C_{o,i} - C_{o,0}) / (C_{o,i} - C_o)\}$ 対 t の形にプロットして、その直線の傾きから k_{La} を算出する。

4. 2. 4 固液間酸素移動係数 k_s

G OとC A Tをアルギン酸カルシウムゲルに包括共固定化した粒子を、溶存酸素に比べて大過剰のグルコースを含む緩衝溶液に懸濁し空気を通気すると、定常状態において気泡-溶液間酸素移動速度、溶液-固定化ゲル粒子間酸素移動速度及びゲル粒子による酸素の反応消失速度は、それぞれ等しく次式Eq.(10)が成り立つ。

$$k_{La}(\overline{C_o} - C_{o,s}) = k_s a_s (C_{o,s} - C_o^*) (V_g / V_L) = \{(1/2) \alpha V_M C_o / (K_M + C_o^*)\} (V_g / V_L) \quad (10)$$

ここで C_o^* はゲル粒子表面での C_o 値であり、液相は完全混合を仮定している。気相側酸素転化率が無視小の場合には $\overline{C_o} = C_{o,i}$ とみなしてよい。ここでは、小型の気液接触装置を扱うため、 $\overline{C_o} = C_{o,i}$ と近似しEq.(10)を k_s について解くと次式を得る。

$$k_s = (1/a_s) \{1 - (2k_{La}/V_M') (C_{o,i} - C_{o,s}) (V_g / V_L)\} / [\{C_{o,s} / k_{La} (C_{o,i} - C_{o,s})\} \times (V_g / V_L) - 2(K_M + C_{o,s}) / V_M'] \quad (11)$$

したがって、ゲル粒子懸濁状態下での k_{La} が既知であれば、 $C_{o,s}$ を測定してEq.(11)から k_s 値を求めることができる。

4. 3 実験

4. 3. 1 実験材料

グルコースオキシダーゼGOは、Aspergillus niger起源の市販品(東洋紡製、105U/mg、至適pH4.0~6.0、至適温度30~40℃)、カタラーゼCATは牛肝臓起源の市販品(ナガセ生化学製、 10×10^4 CtU/mg、至適pH5.0~8.0、至適温度20~30℃)を、それぞれそのまま使用した。グルコースは試薬級D-グルコースを用いた、共存物質の影響を調べるため、Table 1に示した物質をそれぞれ単独に用い、一方各種物質の共存の影響を調べるため、Table 2に示した組成の培地を使用した。

固定化GOゲル粒子は、所定量のGOとCATを含む2%アルギン酸ナトリウム水溶液を直径0.51mmのノズルを通して 0.2mol/dm^3 の CaCl_2 緩衝溶液中に滴下しゲル化させて調製した。ゲル化溶液中には、架橋強化のため0.2%ポリエチレンイミンを添加しており、2h放置して硬化処理した。その後酵素の漏出防止のため、0.25%グルタルアルデヒド水溶液を用いて粒子表面処理した。粒子の保存液および反応液には、架橋構造保持のため 0.01mol/dm^3 の CaCl_2 を含む 0.1mol/dm^3 酢酸緩衝液(pH6.0)を用いた。使用時の平衡粒子径 d_p は、2.03~2.59mmであった。保存液および反応液中への酵素の漏出は、これらの溶液による酸素消失速度の測定結果から無視できた¹⁹⁾。

4. 3. 2 実験装置および方法

(1)反応速度の測定 (a)遊離GOの反応 酸化反応経過は容量 100cm^3 のガラス製密閉型回分反応器を用いて C_0 の経時変化をDOメーターで追跡した。 C_E は補酵素FADのモル濃度で表した。すなわち C_E は分光光度計によって452nmの吸光度Aを測定し、pH5.6の 0.1mol/dm^3 の酢酸緩衝溶液中の分子吸光係数 ϵ の文献値 $1.31 \times 10^7 \text{cm}^2/\text{mol}$ ($\pm 5\%$)を用いて $A = \epsilon l C_E$ から求めた²⁰⁾。ここで l [cm]はセル長さである。CAT濃度 C_{CAT} は便宜上質量濃度 $[\text{mg}/\text{cm}^3]$ で表した。反応は283~313Kで行った。(b)固定化GO反応 上記の回分反応器に、 C_0 に比べて大過剰の所定濃度のグルコースと 0.01mol/dm^3 の CaCl_2 を含むpH6.0の酢酸緩衝液を仕込み、所定量($2 \sim 10\text{cm}^3$)の固定化GO粒子を投入して C_0 の経時変化を追跡した。反応は303Kで行った。

(2)酸素移動特性の測定 (a) $k_{L,a}$ の測定 通気攪拌槽は透明アクリル樹脂

Table 1 Additives

Antifoamers (Silicone oil, Olive oil)

Surfactants (Tween 20, Sodium dodecylbenzene sulfonate)

Inorganic salts (NaNO_3 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl ,
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Alcohols (Methanol, Ethanol, Butanol)

Carboxymethyl cellulose, Sodium alginate, Urea, Peptone,
Yeast Extract, Soluble starch, Sodium azide

Table 2 Medium compositions

Components	Concentration [g/dm ³]		
	A ⁸⁾	B ¹⁴⁾	C ¹⁴⁾
Glucose	30.0	60.0	60.0
Sucrose			140.0
Soluble starch	20.0		
K ₂ HPO ₄	1.3		
KH ₂ PO ₄		0.5	1.0
(NH ₄) ₂ SO ₄		1.5	
NH ₄ Cl			2.0
KCl	0.1		
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5	0.15	0.25
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.1		
Sodium citrate	2.8		
Urea	3.6		
Pepton	5.0		
Yeast extract	2.0		

製で、内径7.2cm、高さ14.0cm、内容積500cm³の槽に邪魔板4枚、径3.0cmのタービン翼またはプロペラ翼を取り付けたものである。プロペラ翼は不活性ゲル粒子を懸濁した状態で k_{La} を測定する場合に使用した。ドラフト管付気泡塔は内径3.0cm、高さ11.5cmのドラフト管をもつ径5.5cm、内容積600cm³の透明アクリル樹脂製のものである。ドラフト管は液循環流を発生させてゲル粒子を塔内一様に分散させるために設置した。気液系の k_{La} の測定の場合には、例えば通気攪拌槽では所定濃度のグルコース溶液約300cm³に空気の通気と攪拌を開始して反応温度に達した後、所定量のカタラーゼを加えて $C_{O,i}$ を測定した。その後所定の C_E になるようにGO溶液を一定量正確にマイクロピペットで注入し反応を開始した。 C_O が定常に達したときの値 $C_{O,s}$ を測定し、引き続き通気速度と攪拌速度の操作条件を変え、それぞれに対する $C_{O,s}$ を求めEq. (8)によって k_{La} を決定した。気泡塔の場合も同様にして行った。不活性ゲル粒子を懸濁させる気液固系の場合の k_{La} も同様にして決定した。物理吸収による k_{La} の測定の場合には、GOのみを含まない反応液を反応器に仕込み、所定の操作条件に設定し A_r ガスの通気によって脱酸素した後、一定流量の空気の通気に切り替えて C_O の経時変化を追跡し、Eq. (9)に基づいて k_{La} を算出した。実験は全て303K、pH6.0で行った。(b) k_s の測定 上述の定常法による k_{La} 測定法において、両酵素を含むグルコース溶液と不活性ゲル粒子の代わりに、それぞれグルコース溶液とGO固定化ゲル粒子に置き換えて測定すればよい。反応開始後、通気速度や攪拌速度毎の定常値 $C_{O,s}$ を求め、Eq. (11)によって k_s 値を決定した。303K、pH6.0で測定した。比較のために安息香酸粒子を用いた物理溶解実験を行い、常法¹⁷⁾によって k_s 値を決定した。

4. 4 反応速度パラメータ

4. 4. 1 遊離GO反応

Table 3には、Eq. (6)に基づいて303Kで求めた速度パラメータの値を文献値^{1, 2, 6, 10, 20)}とともに示す。結果が研究によってわずかに異なっているが、これらの値を用いて C_O の経時変化を計算し、本実験データと比較したところ、各文献値による結果は本実験データをよく再現していることがわかった。このことは、本反応が再現性に優れ、 k_{La} の算出において速度パラメータ値として

Table 3 Comparison of present kinetic result with previous ones in glucose solution

pH	T [K]	k_{cat} [s ⁻¹]	$K_{m,O} \times 10^7$ [mol/cm ³]	$K_{m,G} \times 10^4$ [mol/cm ³]	Ref.
5.6	300	1150	4.8	1.1	6
5.55	298	1440	8.2	1.1	1
4.95	298	977	5.01	1.08	20
5.6	298	1146	4.81	1.14	2
5.55	298	1152	5.63	0.823	10
6.0	303	1235	7.47	1.48	*

* : This work.

これらの文献値が使用できることを示しており、Linekら¹⁰⁾の結論と一致している。

Table 1に示す物質それぞれの反応速度に及ぼす影響を調べた結果、硝酸イオンとアジ化ナトリウム NaN_3 は本反応を阻害するが、他の物質は全く反応には影響しなかった。培溶液中の各種共存物質の影響を調べるため、Table 2に示した3種類の初期培地での速度パラメータ値を求めた結果、上の速度パラメータ値と一致した。283~303Kでは各速度パラメータはアレニウス式に従った。313Kでは酵素の熱失活が認められた。

4. 4. 2 固定化GO反応

Fig. 1には、 C_E や d_P の異なる固定化GO粒子を、種々の V_g を用いて、 C_0 の経時変化を測定した結果の一例を示す。同図にはEq. (6-a)に基づいて決定した利用率 α の値とこれを用いた経時変化の計算値を実線で示している。同一の固定化GO粒子について、 α の V_g 依存性および繰り返し使用や保存中における α 値の変化を調べた結果、 V_g によらず α がほぼ一定で速度式Eq. (5-a)が妥当であること、および固定化GO粒子の活性が十分安定していることがわかった。

4. 5 気液間酸素移動容量係数 $k_{L,a}$

4. 5. 1 気液系の $k_{L,a}$

タービン翼を取り付けた通気攪拌槽を用いて次実験条件下で定常法と物理吸収によって求めた $k_{L,a}$ 値を比較考察した。 $C_G=5.53 \times 10^{-6} \sim 2.69 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 、 $C_{O,s}=6.0 \sim 7.8 \text{ mg/dm}^3$ 、 $C_E=1.5 \times 10^{-12} \sim 3.7 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ 、 $C_{CAT}=0.01 \sim 0.10 \text{ mg/cm}^3$ 、 $N=3.92 \sim 18.3 \text{ s}^{-1}$ 、 $U_G=0.021 \sim 0.085 \text{ cm/s}$ 、303K、pH6.0。

(1)気液系の $k_{L,a}$ Fig. 2は、定常法による $k_{L,a}$ 値を飽和度 H_s に対してプロットしたものである。 H_s のほぼ全域で一定の $k_{L,a}$ 値が得られている。 $k_{L,a}$ 値が C_G に依存しているのは C_G によって発泡性が異なるためと考えられる。なお、本反応系をEq. (5)の代わりに酸素に関する擬一次反応速度式で近似した場合⁹⁾、 $k_{L,a}$ 値は H_s に依存し、 $H_s=0.5$ 付近でのみ妥当な $k_{L,a}$ 値を与えるに過ぎないことを確認した。

(2)物理吸収による $k_{L,a}$ との比較 Fig. 3は、定常法と物理吸収法による $k_{L,a}$ 値を、攪拌速度 N をパラメータとしてガス空塔速度 U_G に対してプロット

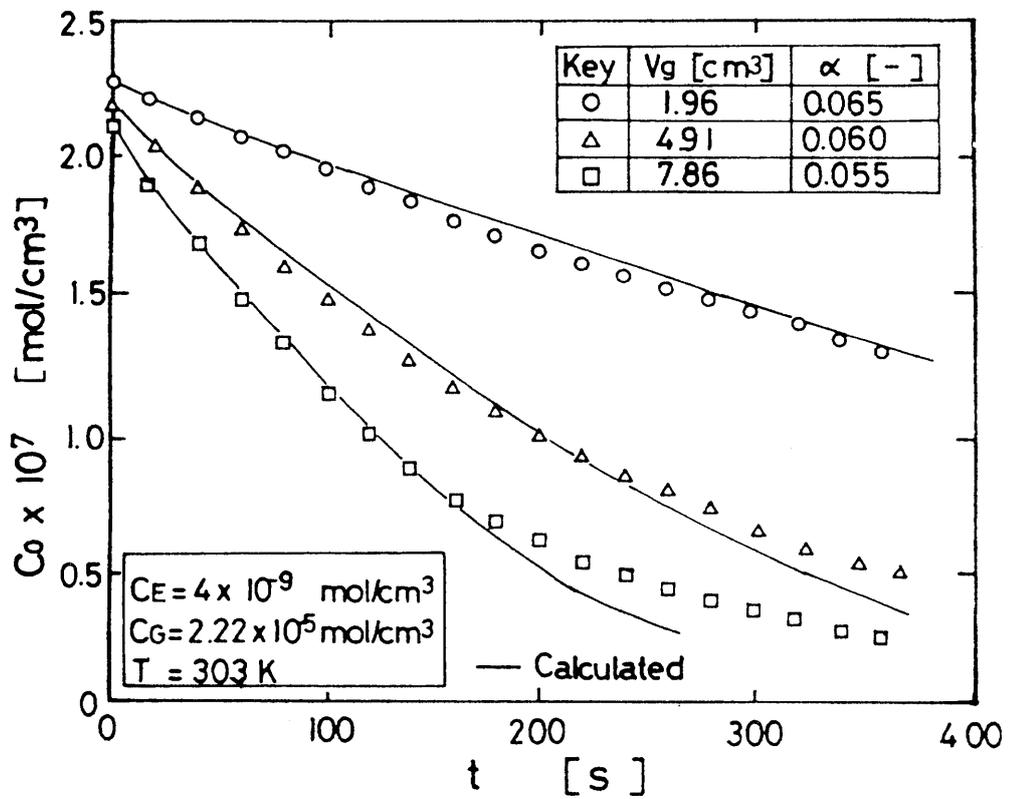


Fig. 1 Determination of α for immobilized GO gel beads

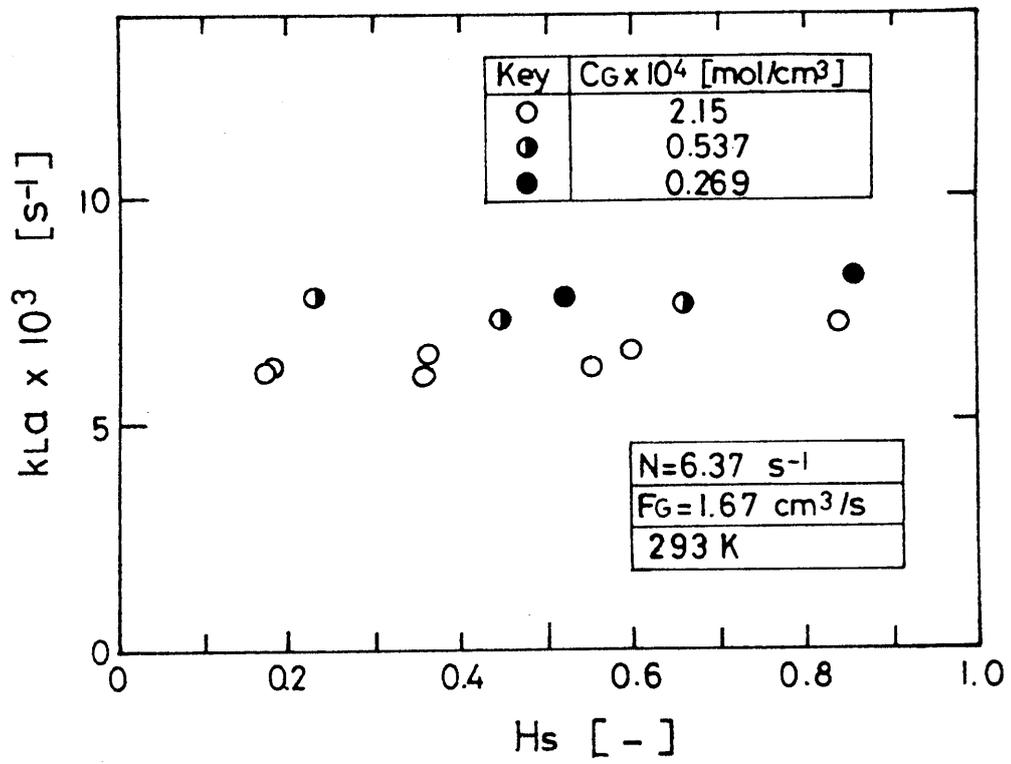


Fig. 2 Validity of steady-state method for k_{La}

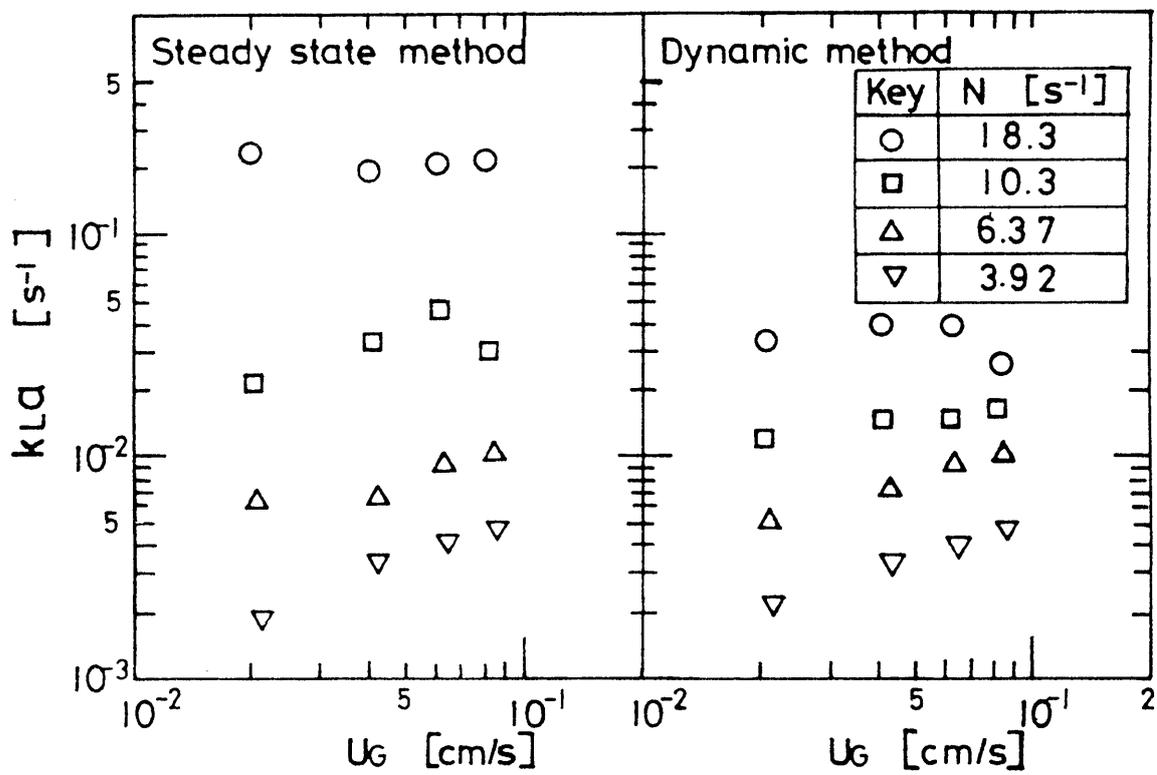


Fig. 3 k_{La} as a function of U_G in aerated stirred cell (Without antifoamer)

している。高攪拌速度で $k_{L,a}$ の U_G 依存性が U_G の増大とともに $k_{L,a}$ 値が減少するという点で特異的である。すなわち、通常 $k_{L,a}$ 値は U_G の増大とともに増加するのに対して、定常法では $N=18.3s^{-1}$ での低 U_G 域および $N=10.3s^{-1}$ での高 U_G 域、一方物理吸収法では $N=18.3s^{-1}$ での高 U_G 域で $k_{L,a}$ 値が U_G の増大とともに減少している。これは、 U_G がある値以上になると気液混合の激しい流動のために破泡効果が顕著になり、泡沫層の発達を抑えられるためと考えられる。また、定常法による $k_{L,a}$ 値の方が、より低攪拌速度で U_G の増大に伴う $k_{L,a}$ の減少という特異性が現れていることから、GOを含む反応吸収系の方が泡沫層が発達しやすいものと推察される。

そこで、GOやCATなどの発泡性に起因する泡沫層の発達を抑えるために消泡剤を添加して両方法による $k_{L,a}$ 値を比較したのがFig. 4である。泡沫層の発達を抑えることによって高攪拌速度における $k_{L,a}$ 値の特異な U_G 依存性はほとんど認められない。

消泡剤を添加しない場合(Fig. 3)には、低 $k_{L,a}$ 域では両方法の $k_{L,a}$ 値はよく一致しているが、泡沫層が著しく発達する高 $k_{L,a}$ 域では定常法による $k_{L,a}$ 値が物理吸収法による値に比べて著しく大きくなっていることがわかる。同様の結果は、Linek¹¹⁾によっても報告されているが、原因は明確にされていない。一方消泡剤によって泡沫層の発達を抑えた場合(Fig. 4)には、両 $k_{L,a}$ 値はほぼ全域でよく一致している。ただ高 $k_{L,a}$ 域($k_{L,a} > 0.04s^{-2}$)で定常法による $k_{L,a}$ 値がわずかに大きいのはGOの有無による液物性の違いのためと考えられる。

泡沫層が無視できない場合において定常法による $k_{L,a}$ 値が物理吸収法による値よりも大きくなるのは、定常法では反応吸収であるから気液混相の上部に発達する泡沫層が酸素吸収に寄与するが、物理吸収では泡沫層の液膜が酸素で飽和されやすいため酸素移動にほとんど寄与しないためと推察される。したがって、消泡剤の添加によって泡沫層がほとんどない状態にすれば、定常法による $k_{L,a}$ 値は低下し、かつ両方法による $k_{L,a}$ 値がほぼ一致するようになる。物理吸収による $k_{L,a}$ 値について、 N が小さいほど消泡剤の添加によって $k_{L,a}$ 値が低下しているのは、消泡剤による気泡径の増大すなわち気液界面積 a の減少、あるいは界面抵抗の増大すなわち物質移動係数 k_L の低下に起因するもの

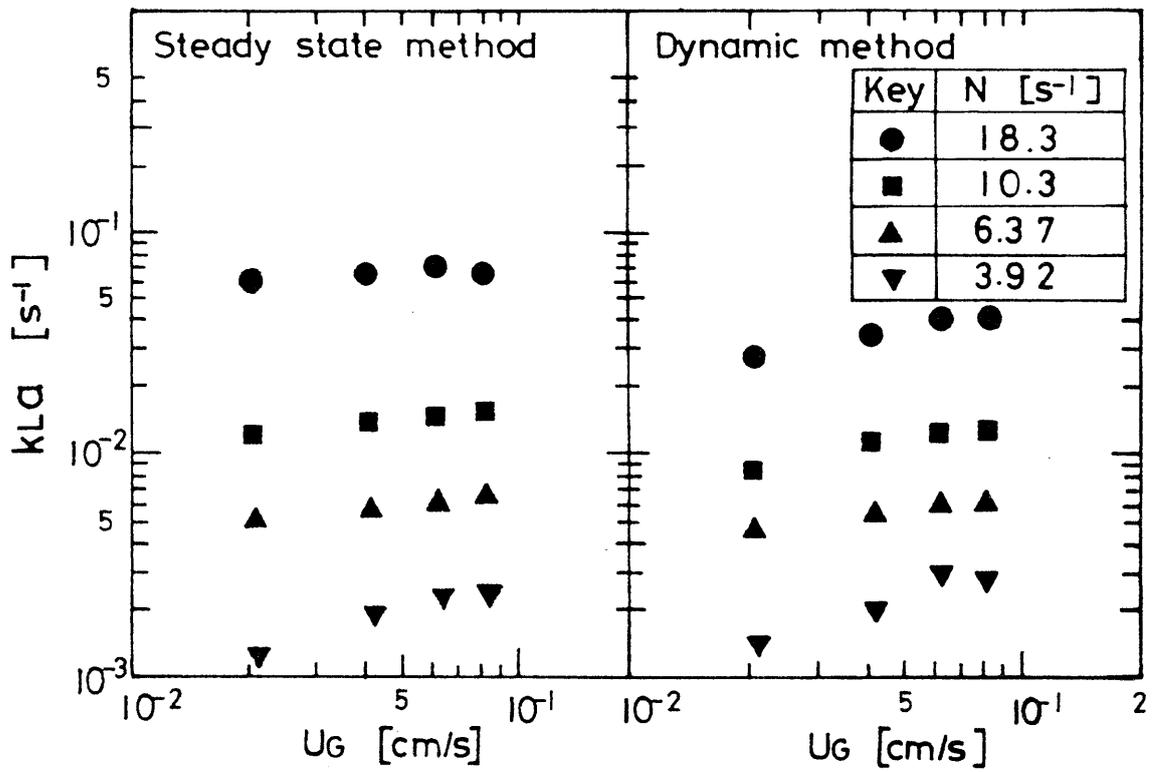


Fig. 4 k_{La} as a function of U_G in aerated stirred cell (With antifoamer)

と考えられる。なお、Table 1および2に示した各種の物質を含むグルコース溶液と培養液に対して本定常法が適用でき、種々の液物性が k_{La} にどのような影響を及ぼすかを調べることができた。

4. 5. 2 気液固系の k_{La}

(1) 通気攪拌槽での k_{La} プロペラ翼を持つ攪拌槽を用いて不活性ゲル粒子を懸濁させて、定常法によって消泡剤存在下で k_{La} を測定した。Fig. 5(a)、(b)は、その結果の一例を示す。この図から、ゲル粒子懸濁状態下での k_{La} 値は気液系($V_g=0$)の結果とほぼ一致していることがわかる。Fig. 5(b)は、ゲル粒子懸濁下で物理吸収法によって求めた k_{La} 値を、定常法による結果と比較したものである。 $k_{La} > 0.04s^{-1}$ ではGOとCATによる発泡性のため、両法による結果に差異が認められるが、低 k_{La} 域ではよく一致している。

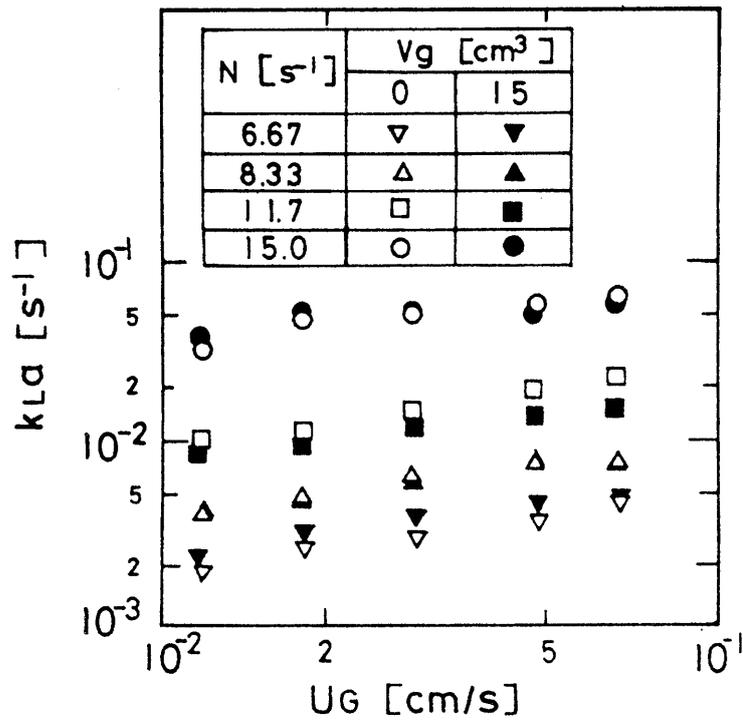
(2) ドラフト管付気泡塔での k_{La} Fig. 6(a)は、本気泡塔での定常法による k_{La} 値に及ぼすゲル粒子量の影響を示す。これから k_{La} 値はゲル粒子の有無によってほとんど影響されないことがわかる。Fig. 6(b)は、ゲル粒子懸濁下での定常法と物理吸収による k_{La} 値を比較し、両者がよく一致していることを示している。

4. 6 固液間酸素移動係数 k_s

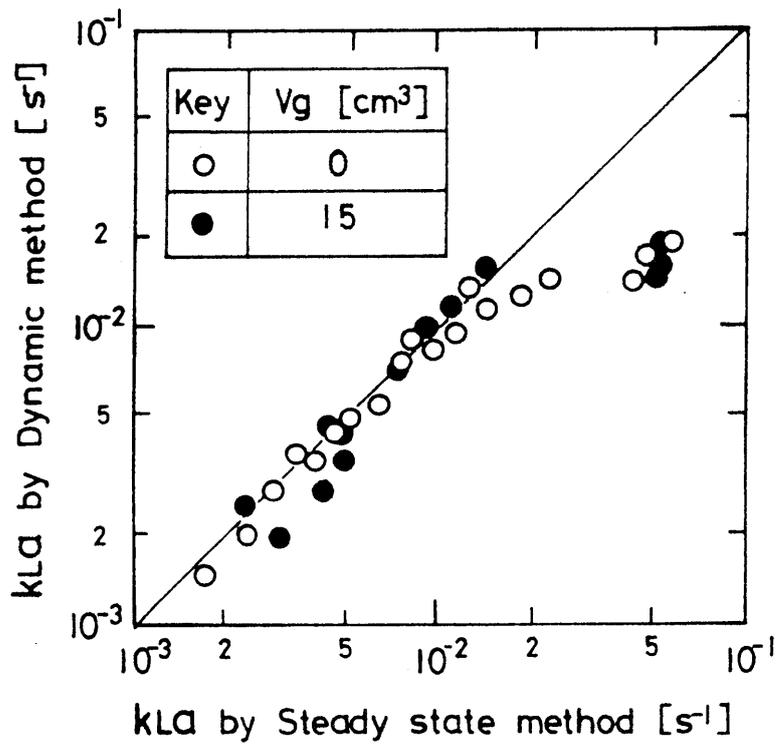
4. 6. 1 通気攪拌槽での k_s

ここではプロペラ翼を取り付けた攪拌槽を用いた。各攪拌速度に順次設定した場合に固定化GOゲルによる対応する各定常値 $C_{o,s}$ が正確に決定できた。

このようにして測定した $C_{o,s}$ 値と各操作条件下での k_{La} 値をEq. (11)に代入して k_s 値を求め、攪拌速度 N の関数として示したのがFig. 7である。同図には、同一の攪拌槽で、安息香酸粒子の物理溶解実験から得た k_s 値を、 k_s が $D^{2/3}$ に比例する関係を用いて酸素に対する値に換算した実測値およびこれまでの相関式^{3, 17, 18)}による推定値も示してある。同一の通気速度と攪拌速度の下で C_E 、 α および d_p の異なる固定化GOゲル粒子を用い、種々の V_g の下で測定した k_s 値が、ほぼ一致していることから本定常法が妥当であることがわかる。なお、Eq. (11)の分母がほぼ0となる場合は、ゲル粒子の拡散抵抗が無視されてゲル粒子相反応律速に近い場合に相当するので、これに近い条件下では

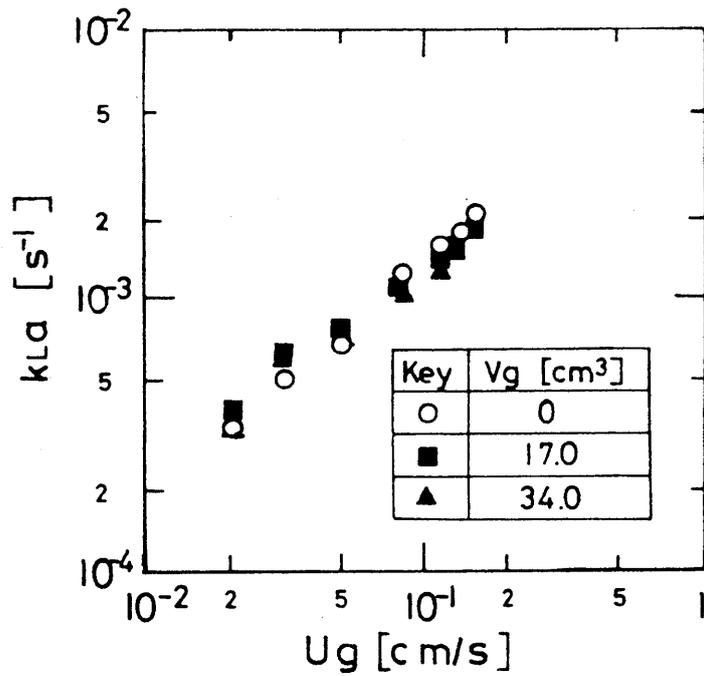


(a) Effect of suspended calcium alginate gel beads on kLa by steady-state method

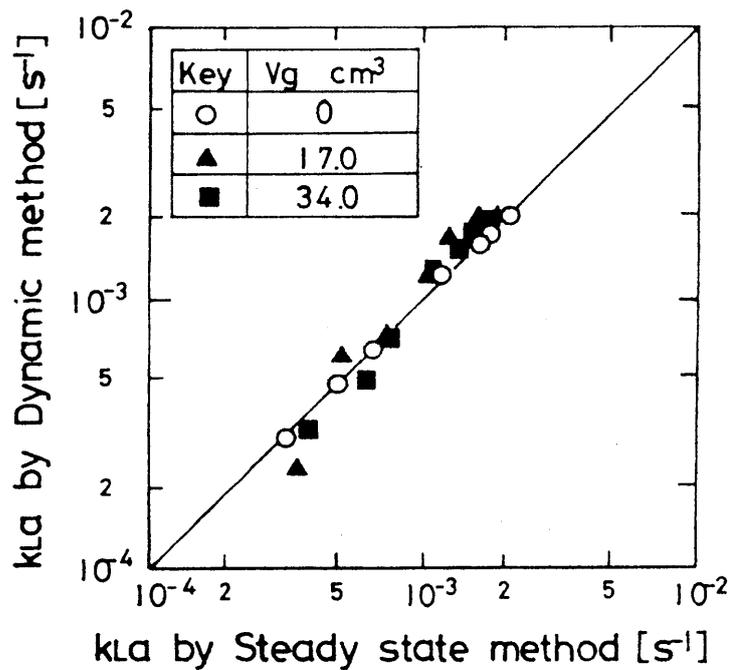


(b) Comparison of kLa values by two methods

Fig. 5 Effect of suspended calcium alginate gel beads on kLa in aerated stirred cell



(a) Effect of suspended calcium alginate gel beads on k_{La} by steady-state method



(b) Comparison of k_{La} values by two methods

Fig. 6 Effect of suspended calcium alginate gel beads on k_{La} in bubble column with draft tube

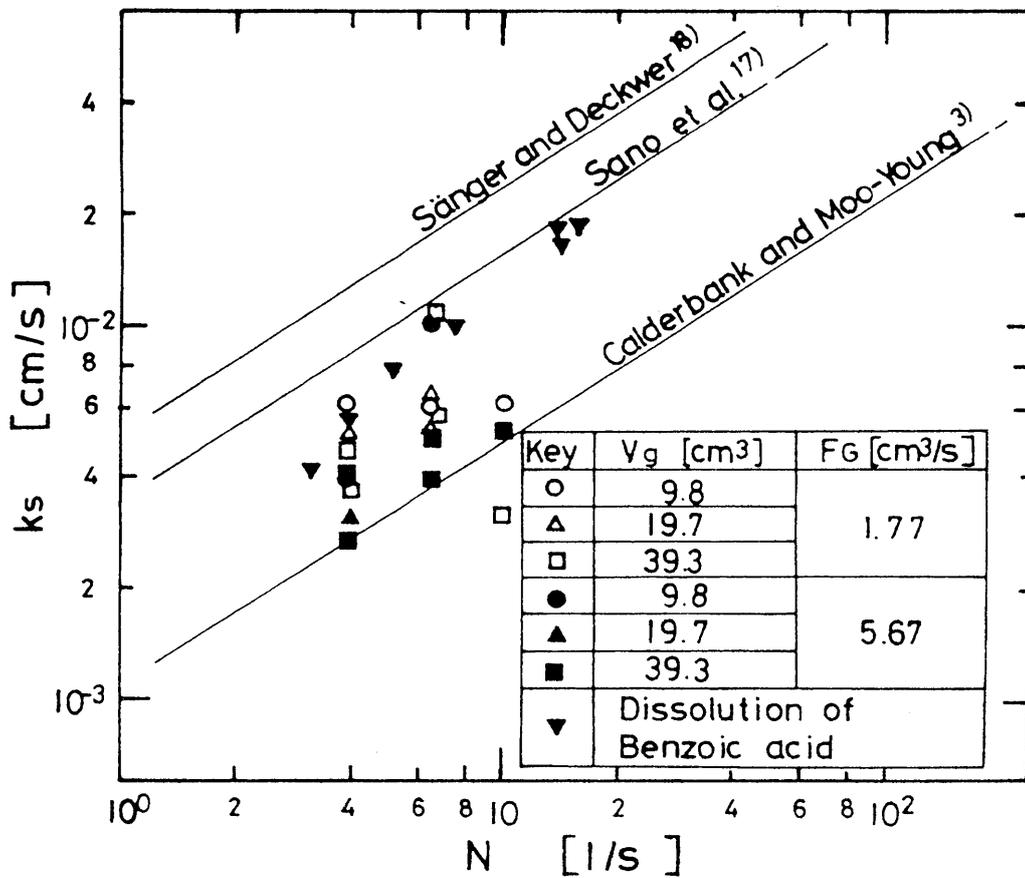


Fig. 7 Comparison of k_s values by steady-state method with those by physical dissolution in aerated stirred cell

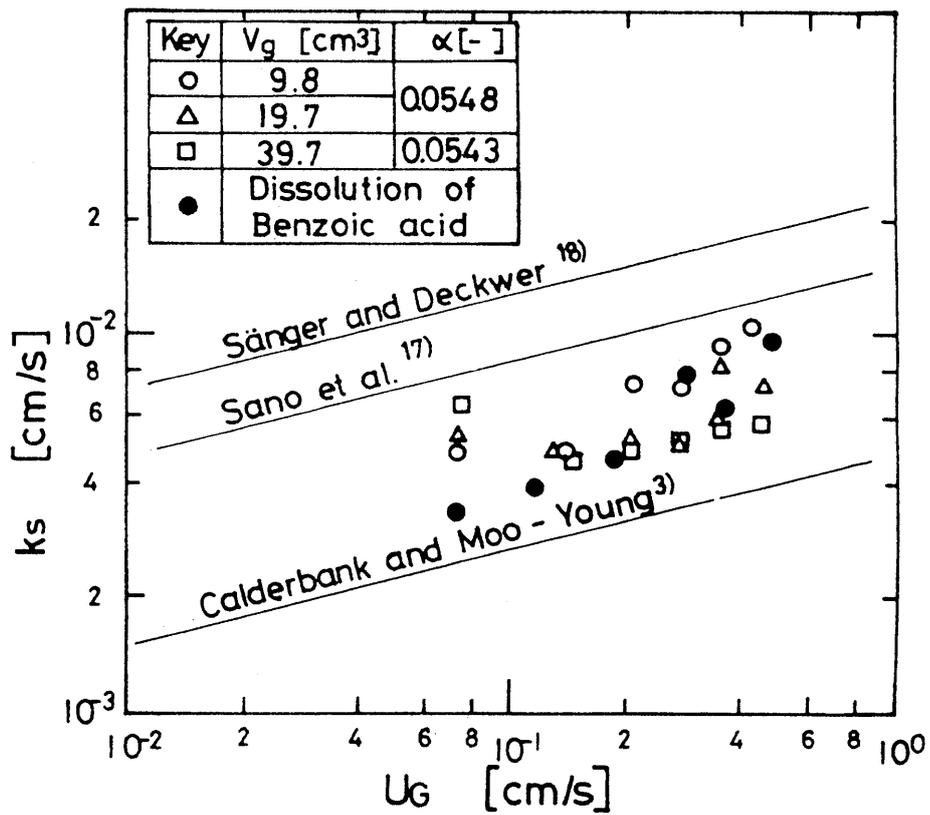


Fig. 8 Comparison of k_s values by steady state method with those by physical dissolution in bubble column with draft tube

C_{O_2} 値の測定に極めて高い精度が要求される。したがって、正確な k_s 値の測定のためには、このような条件を避けるべきである。

4. 6. 2 ドラフト管付気泡塔での k_s

Fig. 8は、本気泡塔で定常法によって決定した k_s 値をガス空塔速度 U_G の関数として示したものである。攪拌槽の場合と同様に、同一 U_G 値および種々のゲル粒子条件下での k_s 値がほぼ収束し、かつ物理溶解による結果とほぼ一致しているとみなせることから、本定常法が気泡塔の場合にも適用できることがわかる。

4. 7 結言

グルコースオキシダーゼGOによるグルコースの空気酸化反応を利用して、定常溶存酸素濃度 C_{O_2} を測定することによって気液間酸素移動容量係数 $k_{L,a}$ と固液間酸素移動係数 k_s を決定する方法を検討し、本定常法が比較的簡便、迅速、正確で広く適用できることを明らかにした。

- (1) $k_{L,a}$ の測定には遊離のGO、一方 k_s に対してはアルギン酸カルシウムゲル包括固定化GOを用い、通気攪拌槽とドラフト管付気泡塔で $k_{L,a}$ と k_s を決定した。
- (2) 定常法と物理吸収法による $k_{L,a}$ 値はGO反応系での発泡性が無視できる場合にはよく一致した。培地のような複雑な液系にも本 $k_{L,a}$ 測定法が適用でき、また本実験条件ではゲル粒子懸濁状態下での $k_{L,a}$ は気液系の場合の値とほぼ一致することを確認した。
- (3) k_s の算出のための固定化GO粒子の反応速度式は遊離のGOと同一の速度パラメータ値を用い、固定化ゲル粒子調製時に仕込んだ酵素活性のうち有効に利用される割合 α を考慮した形で表せた。
- (4) $k_{L,a}$ 、 α 、速度パラメータ値およびゲル粒子量を用いて算出した k_s 値は、これまでの相関式による値および安息香酸粒子の物理溶解による結果とほぼ一致した。

Nomenclature

A	= Absorbance	[-]
a _s	= specific surface area of gel beads	[cm ⁻¹]
C _E	= GO concentration in liquid	[mol·cm ⁻³]
C _G	= glucose concentration in liquid	[mol·cm ⁻³]
C _O	= DO concentration in liquid	[mol·cm ⁻³]
C _{O, i}	= DO concentration in equilibrium with oxygen partial pressure of inlet air	[mol·cm ⁻³]
C _{O, s}	= steady-state DO concentration in liquid bulk	[mol·cm ⁻³]
C _{O*}	= DO concentration at surface of immobilized GO gel beads	[mol·cm ⁻³]
C _O	= gas-liquid interfacial DO concentration in equilibrium with average oxygen partial pressure in contactor	[mol·cm ⁻³]
CAT	= catalase	
C _{CAT}	= CAT concentration in liquid	[mol·cm ⁻³]
D	= diffusion coefficient of solute	[cm ² ·s ⁻¹]
DO	= dissolved oxygen	
d _P	= diameter of immobilized GO gel beads	[cm]
F _G	= flow rate of gas	[cm ² ·s ⁻¹]
GO	= glucose oxydase	
H _s	= ratio of C _{O, s} to C _{O, i}	[-]
H _e	= Henry's law constant	[Pa·cm ³ ·mol ⁻¹]
K _M	= K _{m, o} /(1+K _{m, g} /C _G), apparent Michaelis constant with respect to oxygen for free GO or immobilized GO gel beads	[mol·cm ⁻³]
K _{m, g}	= Michaelis constant with respect to glucose for free GO	[mol·cm ⁻³]
K _{m, o}	= Michaelis constant with respect to oxygen for free GO	[mol·cm ⁻³]
k _{cat}	= rate constant for free GO	[mol·cm ⁻³]
k _{LA}	= volumetric oxygen transfer coefficient between gas and liquid phase	[s ⁻¹]
k _s	= oxygen transfer coefficient between solid and liquid phase	[cm·s ⁻¹]
l	= optical length	[cm]
N	= impeller speed	[s ⁻¹]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
r _G	= reaction rate with respect to glucose	[mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹]
r _{O₂}	= reaction rate with respect to oxygen	[mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U _G	= superficial gas velocity	[cm·s ⁻¹]
V _g	= volume of immobilized GO gel beads	[cm ³]
V _L	= liquid volume	[cm ³]
V _M	= k _{cat} C _E /(1+K _{m, g} /C _G), maximum reaction rate for free GO	[mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹]
V _{M'}	= α V _M , maximum reaction rate for immobilized GO gel beads	[mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹]
α	= apparent utilization efficiency of GO immobilized in gel beads	[-]
γ	= relative rate parameter for gas-liquid	

reaction
 ϵ = molecular extinction coefficient $\{\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\}$

<Subscript>
0 = initial value

Literature cited

- 1) Bright, H. J. and Q. H. Gibson: J. Biol. Chem., 242, 994 (1967)
- 2) Bright, H. J. and M. Appleby: *ibid.*, 244, 3625 (1969)
- 3) Calderbank, P. H. and M. B. Moo-Young: Chem. Eng. Sci., 16, 39 (1961)
- 4) Duke, F. R., M. Weibel, D. S. Page, V. G. Bulgrin and J. Luthy: J. Am. Chem. Soc., 91, 3904 (1969)
- 5) Fukushima, S., A. Uyama and S. Katayama: J. Chem. Eng. Japan, 11, 227 (1978)
- 6) Gibson, Q. H., B. E. P. Swoboda and V. Massey: J. Biol. Chem., 239, 3927 (1964)
- 7) Hsieh, D. P. H., R. S. Silver and R. I. Mateles: Biotechnol. Bioeng., 11, 1 (1969)
- 8) Kinoshita, S., H. Okada and G. Terui: J. Ferment. Technol., 45, 504 (1967)
- 9) Lee, Y. Y. and G. T. Tsao: Chem. Eng. Sci., 27, 1601 (1972)
- 10) Linek, V., P. Benes, J. Sinkule, O. Holecek and V. Maly: Biotechnol. Bioeng., 22, 2515 (1980)
- 11) Linek, V., P. Benes, F. Hovorka and O. Holecek: Biotechnol. Bioeng., 23, 1467 (1981)
- 12) Linek, V. and V. Vack: Chem. Eng. Sci., 36, 1747 (1981)
- 13) Malikkides, C. O. and R. H. Weiland: Biotechnol. Bioeng., 24, 2419 (1982)
- 14) Mukhopadhyay, S. H. and T. K. Ghose: J. Ferment. Technol., 54, 406 (1976)
- 15) Nakao, K., E. Kunugita and T. Otake: Kagaku Kogaku, 33, 202 (1969)
- 16) Nishikawa, M., M. Nakamura, H. Yagi and K. Hashimoto: J. Chem. Eng. Japan, 14, 219 (1981)
- 17) Sano, Y., N. Yamaguchi and T. Adachi: J. Chem. Eng. Japan, 7, 255 (1974)
- 18) Sanger, P. and W. D. Deckwer: Chem. Eng. J., 22, 179 (1981)
- 19) Tanaka, H., M. Matsumura and I. A. Veliky: Biotechnol. Bioeng., 26, 53 (1984)
- 20) Weibel, M. and H. J. Bright: J. Biol. Chem., 246, 2734 (1971)

第5章 懸濁気泡塔における固定化酵素反応操作の解析

5.1 緒言

酵素、微生物及び動植物細胞など生物材料の持つ優れた物質変換機能を利用して有用物質を生産するための最適な場を与えるものが、バイオリアクターである。

バイオリアクターの合理的な設計、操作のためには、生物材料の至適条件、生物変換機構及び速度などの特性を把握し、これに適合した操作状態を実現する装置形式の選定、開発と設計、操作を行う必要がある。バイオリアクター内の操作状態としては、一般に空気、炭素源など栄養物質を含む培地及び生体触媒の気-液-固3相が、温度、濃度、pHなどの至適条件に装置内で一様に維持され、かつ雑菌汚染が防止されなければならない。このような要求に見合う装置形式として、懸濁気泡塔が挙げられる。

懸濁気泡塔を用いた反応操作設計を定量的に扱った研究は、あまり見あたらずに Govindarao⁸⁾ の理論的研究及び Kölbell¹²⁾ らの研究がある。Govindaraoは1次不可逆反応の場合について各相の混合特性を考慮して解析し、固相は完全混合であるという通常の仮定は妥当でないことを指摘しているが、実験的に明らかにされていない。最近では、Ponsら¹⁴⁾ によるバクテリアを用いてキサントガム生産や Tramperら²¹⁾ によるバクテリアを用いた廃水処理の報告がある。しかし、これらの研究は限られた操作条件での反応経過や生産性などを報告しているにすぎず、流動、物質移動特性に基づいた反応操作特性の定量的な解析がされていないため、最適な装置形式や、操作方式、操作条件、さらにはスケールアップについて十分な知見が得られていない。

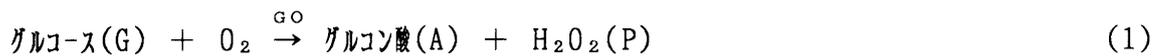
本章では、前章まで得られた流動特性や各相間の物質移動特性に関する知見に基づき、生化学反応プロセスを決定する基本因子に基づいた速度論モデルを導き、これの懸濁気泡塔への適用性を調べ最適反応操作条件を決定することを目的とした。反応系としては、前章と同じグルコースオキシダーゼ(GO)によるグルコースの酸化反応を用いグルコン酸生産プロセスとして扱った。副生する過酸化水素を分解するために失活しやすいカタラーゼの代わりにPd微粒子を用い、これとGOをアルギン酸カルシウムゲルビーズに固定化した。速度論モ

デルによる反応経過の予測のために必要なゲル粒子の有効係数 α 、気液間物質移動容量係数 $k_{L,a}$ 、固液間物質移動係数 k_s は、第4章で確立した方法によって決定した。ゲル粒子濃度の塔高方向分布が顕著で^{9, 10, 19)}気泡群の挙動が複雑な標準型懸濁気泡塔での反応操作特性を解明するために、まず流動特性を規定しやすい外部循環式あるいは内部循環式エアリフト型気泡塔を用いて反応経過を実測し速度論モデルの妥当性を検討した。ついで本モデルの懸濁気泡塔への適用性を調べた。また、ゲル粒子の活性低下は避けられないため、これとグルコン酸の生産性を同時に考慮して最適反応操作条件を決定する方法について検討した。さらに、固定化(GO+Pd)ゲル粒子を用いる本グルコン酸生産プロセスと既存あるいは提案されている他のプロセスとの比較を行った。

5. 2 総括反応速度解析

5. 2. 1 グルコースオキシダーゼの反応

グルコースオキシダーゼの反応はこれまでの研究^{2, 3, 5, 7)}によると、総括的には次の量論式と反応速度式によって表される。



$$-r_G = -dC_G/dt = k_{CAT}C_E / (1 + K_{m,G}/C_G + K_{m,O}/C_O) \quad (2)$$

H_2O_2 が、ある濃度以上蓄積するとGOを失活させるため、 H_2O_2 を分解するPd微粒子を共存させてGOの失活を防ぐ。この反応は次の量論式と反応速度式で表される。



$$-r_P = dC_P/dt = k_P C_P \quad (4)$$

5. 2. 2 総括反応速度論モデル

反応(1)及び(3)それぞれのゲル粒子単位体積当たりの反応速度 r_1 および r_2 は、

$$\begin{aligned} r_1 &= (-r_G)_1 = (-r_{O_2})_1 = (r_A)_1 = (r_P)_1 \\ &= \alpha k_{CAT} C_E^* / (1 + K_{m,G}/C_G^* + K_{m,O}/C_O^*) \end{aligned} \quad (5)$$

$$r_2 = (-r_P)_2 = (r_{H_2O})_2 = 2(r_{O_2})_2 = \alpha' k_P C_P^* \quad (6)$$

ここで、 C_E^* 、 C_G^* 、 C_O^* 、 C_P^* は、それぞれゲル粒子内のGO、グルコース、 O_2 、

H₂O₂の濃度[mol/l]。k_Pはゲル粒子内での過酸化水素の分解速度定数[1/s]、αとα'はゲル粒子内のそれぞれGOとPdの有効係数[-]である。塔内で液相完全混合であると仮定し、グルコース、O₂、H₂O₂の液中濃度をそれぞれC_G、C_O、C_Pで表し、Fig.1に示す反応モデルから、各成分ごとに液相全体(容積V_L)について物質収支をとると以下の式が得られる。

$$-dC_G/dt = [(\alpha k_{CAT} C_E^*) / \{1 + (k_{m,G} / C_G^*) + (k_{m,O} / C_O^*)\}] (V_G / V_L) \quad (7)$$

$$dC_O/dt = k_{L,a} (C_{O,i} - C_O) - k_{s,oa} (C_O - C_O^*) (V_G / V_L) \quad (8)$$

$$dC_P/dt = k_{s,pa} (C_P^* - C_P) (V_G / V_L) \quad (9)$$

ここで、k_{s,p}はH₂O₂のゲル粒子外表面での液境膜物質移動係数[cm/s]でk_{s,p} ≈ k_{s,o}と仮定し、反応経過中 C_G ≫ C_O, C_Pとみなせることから、C_G* ≈ C_Gとし、C_O*とC_P*についてはそれぞれ有効ゲル粒子体積(反応帯)αV_Gとα'V_Gについて物質収支をとると

$$dC_O^*/dt = (k_{s,oa} / \alpha) (C_O - C_O^*) - [(\alpha k_{CAT} C_E^*) / \{1 + (k_{m,G} / C_G^*) + (k_{m,O} / C_O^*)\}] + (1/2) k_P C_P^* \quad (10)$$

$$dC_P^*/dt = [(\alpha k_{CAT} C_E^*) / \{1 + (k_{m,G} / C_G^*) + (k_{m,O} / C_O^*)\}] - k_P C_P^* - (k_{s,oa} / \alpha') (C_P^* - C_P) \quad (11)$$

となる。ここで、dC_G/dt ≫ dC_O*/dt ≈ dC_P*/dtと考えられるため、C_O*とC_P*について擬定常状態(dC_O*/dt = dC_P*/dt ≈ 0)を仮定して、Eq.(7)~(11)を初期条件 t=0; C_G=C_{G,o}, C_O=C_{O,i}, C_O*=0, C_P=C_P*=0の下で数値積分すると反応経過が計算できる。グルコン酸濃度は1.09(C_{G,o}-C_G)で表される。

5.2.3 k_{L,a}の算出式の誘導

遊離GOとカタラーゼを含み、溶存酸素に比べてグルコース濃度が一定とみなせる過剰のグルコースを含む緩衝溶液を用いて反応させると、ゲル粒子でのO₂およびH₂O₂の変化速度式Eq.(10)、(11)は不要で、擬定常状態下においては、Eq.(7)~(9)で微分項はいずれも0で、さらにα=1、V_G=V_Lとみなせるから、次のように表される。

$$-dC_G/dt = \{(V_M C_O) / (K_M + C_O)\} = 0 \quad (12)$$

$$dC_O/dt = k_{L,a} (C_{O,i} - C_O) - \{(V_M C_O) / (K_M + C_O)\} + \{(1/2)(k_P C_P)\} = 0 \quad (13)$$

$$dC_P/dt = \{(V_M C_O) / (K_M + C_O)\} - k_P C_P = 0 \quad (14)$$

これらの式を整理すると、k_{L,a}が以下の式で表される。

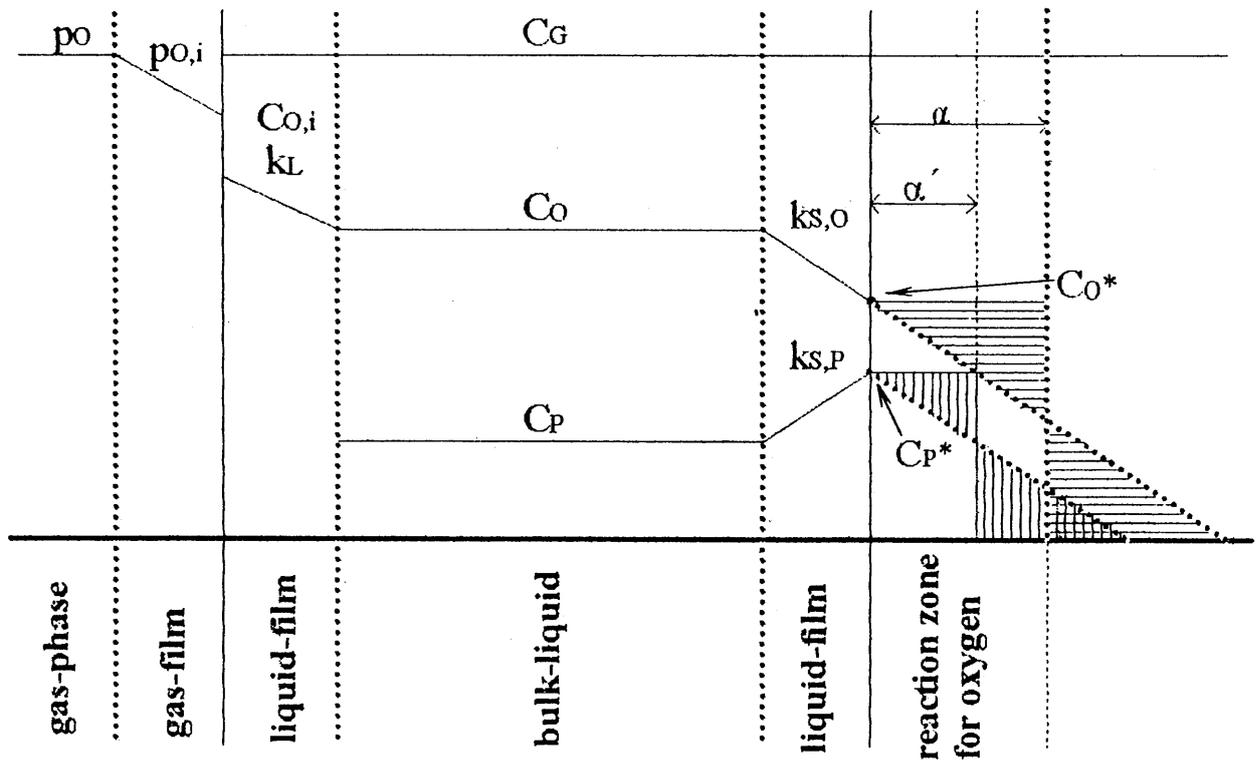


Fig. 1 Kinetic model

$$k_{La}=(1/2)[(V_M C_O)/\{(K_M+C_O)(C_{O,i}-C_O)\}] \quad (15)$$

これは第4章のEq.(8)と一致する。

5.2.4 $k_{s,o}$ の算出式の誘導

G OとPd微粒子をアルギン酸カルシウムゲルに包括共固定化した粒子を、溶存酸素に比べてグルコース濃度が一定とみなせる過剰のグルコースを含む緩衝溶液に懸濁して反応させると、擬定常状態下では、Eq.(7)~(11)の微分項はいずれも0とみなして、次のように表される。

$$-dC_G/dt=\{(\alpha V_M^* C_{O^*})/(K_M+C_{O^*})\}(V_G/V_L)=0 \quad (16)$$

$$dC_O/dt=k_{La}(C_{O,i}-C_O)-k_{s,o}a_s(C_O-C_{O^*})(V_G/V_L)=0 \quad (17)$$

$$dC_P/dt=k_{s,p}a_s(C_P^*-C_P)(V_G/V_L)=0 \quad (18)$$

$$dC_{O^*}/dt=\{(k_{s,o}a_s)/\alpha\}(C_O-C_{O^*})-\{(V_M^* C_{O^*})/(K_M+C_{O^*})\} \\ +\{(1/2)(k_P^* C_P^*)\}=0 \quad (19)$$

$$dC_P^*/dt=\{(V_M^* C_{O^*})/(K_M+C_{O^*})\}-k_P^* C_P^*-\{(k_{s,p}a_s) \\ /\alpha'\}(C_P^*-C_P)=0 \quad (20)$$

これらの式を C_{O^*} および $k_{s,o}$ について解くと次式が得られる。

$$C_{O^*}=\{2k_{La}(C_{O,i}-C_O)K_M\}/\{\alpha V_M^*(V_G/V_L)-2k_{La}(C_{O,i}-C_O)\} \quad (21)$$

$$k_{s,o}=(1/a_s)\{k_{La}(C_{O,i}-C_O)/(C_O-C_{O^*})\}(V_L/V_G) \quad (22)$$

これらは第4章のEq.(10)、(11)と一致する。

5.3 実験

5.3.1 実験材料

グルコースオキシダーゼ(153U/mg)とグルコースは、前章と同じ特性のものを用いた。Pd微粒子は、水素雰囲気中でPd金属塊に向けてアーク放電することにより製造された超微粉末(日新製鋼製、粒子径約 $0.07\mu m$)を使用した。

固定化G Oゲル粒子は、所定量のG OとPd微粉末を含むアルギン酸ナトリウム水溶液を用いて前章と同様の製法で調製した。本固定化G Oゲル粒子は、繰り返し使用にも十分耐え保存中には1年間にわたって活性がほとんど低下していないことが確認された(中尾ら、糖公開、平4-254144)。また、バッチ間のゲル粒子保存中にG O活性が幾分回復することも認められた。ゲルビーズの長期保存に対する活性保持には、Pdによる抗菌作用も寄与していると考えられる。

5. 3. 2 実験装置および方法

(1) 実験装置 Fig.2に、用いた気泡塔のうち比較的大規模のものの概略を示す。Fig.2(a)は、標準型気泡塔(以下、本論文ではN-BCと略記する)で、塔径0.07m、塔高1mの透明アクリル樹脂製である。ガス分散板として孔径1mm、孔数14個の多孔板(開孔比0.3%)を用いた。本速度論モデルでは、液相と固相の完全混合(均一分散)を仮定しているため、このモデルの実験的検討の目的のために、まず最初にゲル粒子が塔内一様に均一分散し易いFig.2(b)の外部循環式(以下、本論文ではELC-BCと略記する)あるいはFig.2(c)の内部循環式エアリフト型気泡塔(以下、本論文ではILC-BCと略記する)を用いた。ELC-BCはライザー(液上昇部)径0.07m、ダウンカマー(液下降部)径0.042m、塔高1.45mの透明アクリル樹脂製である。ガス分散板はN-BCと同一である。ILC-BCは、内管部上昇式でN-BCと同一の規模で、内径0.042m、高さ0.4mのドラフト管をガス分散板上、0.02mの位置に設置した。ガス分散板は、ドラフト管断面直下に孔径1.5mm、孔数7個のある多孔板である。

さらに、かなり小容量のエアリフト型気泡塔も用いた。ELC-BCの方は、容量2lのガラス製で高さ30cm、ライザー(液上昇部)径5.0cm、ダウンカマー(液下降部)径3.0cmであり、スパージャーはボールフィルターを使用した。一方、ILC-BCは、容量600mlのポリカーボネイト製で、高さ24.0cm、内径5.5cmの塔に、高さ11.5cm、内径3.0cmのドラフト管を挿入し、スパージャーはELC-BCと同一のボールフィルターを使用した。

(2) α の決定 ゲルビーズ内に生成する H_2O_2 は、Pdにより分解されるか、ビーズの外に拡散すると考えられる。固定化した酵素のうち有効にグルコースを酸化するために使用された酵素の割合を α 、 H_2O_2 の蓄積を考慮した補正係数 β とにおいて、ゲル粒子内の酸化反応が遊離GOの場合と同一の速度パラメーターをもつとすれば、ゲル粒子単位体積当たりの反応速度($-r_{O_2}$)は次のように表される。

$$(-r_{O_2}) = (1/2) [(\alpha V_M C_O) / \{K_M \{1 + \beta (C_{O,0} - C_O)\} + C_O\}] \quad (23)$$

反応器容積(=反応液容積) V_L のフラン瓶型回分反応器にゲル粒子 V_G を懸濁して反応させた場合、ゲル粒子内の溶存酸素(DO)濃度と溶液中の C_O の係数に擬定常状態を仮定すると C_O の経時変化は次のように表される。

$$-dC_O/dt = (1/2) [(\alpha V_M C_O) / \{K_M \{1 + \beta (C_{O,0} - C_O)\} + C_O\}] (V_G/V_L) \quad (24)$$

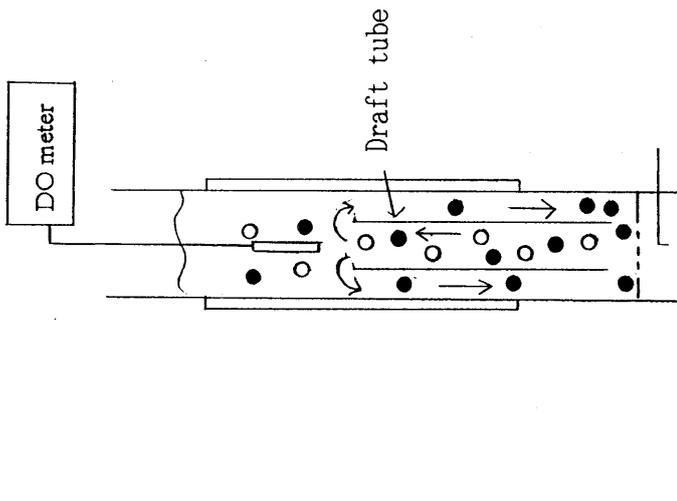
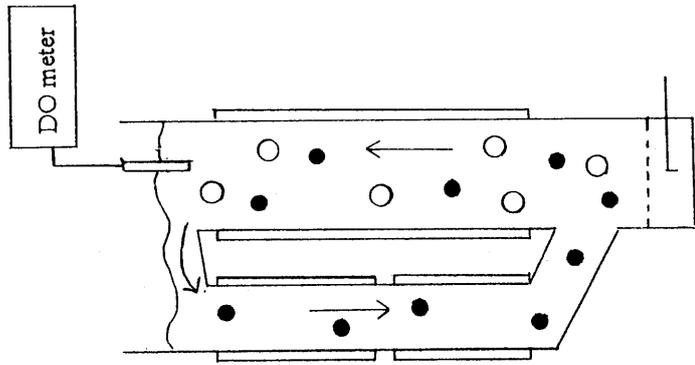
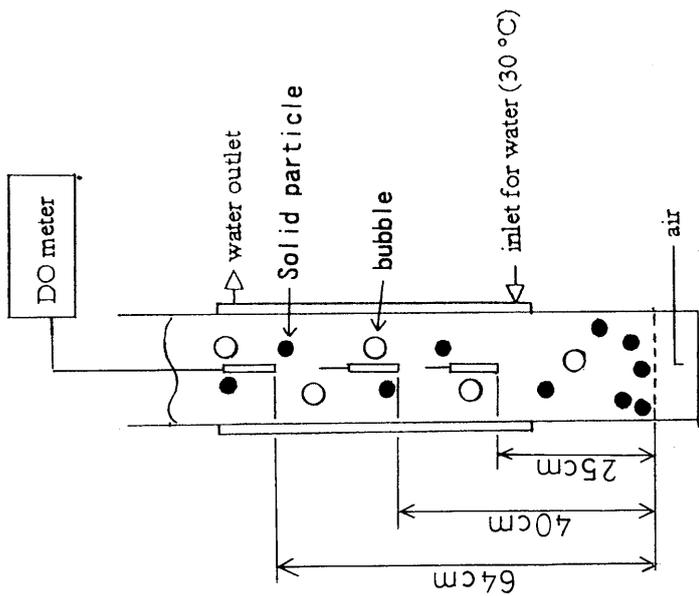


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

$t=0$ で $C_o=C_{o,0}$ の初期条件下で積分すると次式が得られる。

$$(1/2)\{tC_E/(C_{o,0}-C_o)\}(V_L/V_G)=[\{K_M(1+\beta C_{o,0})C_E\}/(\alpha V_M)]\{\ln(C_{o,0}/C_o)\} / (C_{o,0}-C_o) + [\{(1-K_M\beta)C_E\}/(\alpha V_M)] \quad (25)$$

速度データをEq.(25)に基づき、 $(1/2)\{tC_E/(C_{o,0}-C_o)\}(V_L/V_G)$ vs. $\ln(C_{o,0}/C_o)/(C_{o,0}-C_o)$ の形でプロットし、得られる直線の傾きと切片から、 α および β が求められる。

酸素で飽和した所定量のグルコース溶液(pH=6.0)に所定量のゲル粒子をフラスコに仕込み、 C_o の経時変化を追跡し、解析した結果の一例をFig.3に示す。

(3) $\alpha' k_P$ の決定 過酸化水素分解活性 $\alpha' k_P$ は、所定量のゲル粒子と所定濃度の H_2O_2 溶液(pH=6.0)を反応器に仕込み C_P の経時変化を追跡し、得られた C_P 対 t データをEq.(6)の積分形 $\ln(C_P/C_{P0})=-\alpha' k_P t$ に基づいて $\ln(C_P/C_{P0})$ 対 t プロットの直線の傾きから過酸化水素分解活性 $\alpha' k_P$ を決定した。

(4) $k_L a$ および $k_{s,o}$ の決定 $k_L a$ は、所定濃度の C_E のGOを含むグルコース溶液を仕込み、所定のガス空塔速度 u_G でDO濃度の定常値 $C_{o,s}$ を測定しEq.(15)によって算出した。

$k_{s,o}$ は、所定量のグルコース溶液およびゲル粒子を気泡塔に仕込み、所定の u_G で $C_{o,s}$ を測定し、Eqs.(21)、(22)を用いて算出した。これらの操作は比較的短時間で行うため、 C_G は一定とみなされる。 $C_{o,s}$ の測定は、N-BCでは粒子濃度に起因して $C_{o,s}$ の塔高による変化が認められるのでガス分散板上0.25m、0.40mおよび0.64mの位置で行った。ELC-BCではライザーの上端部(気液分離部)で、ILC-BCではドラフト管上端の上部で測定した。測定中、pHコントローラによってpH=6.0に維持した。

(5) 反応操作(グルコン酸生産) 気泡塔内に所定量のグルコース溶液および(GO+Pd)固定化ゲル粒子を仕込み、所定のガス空塔速度でグルコン酸の生成反応を実施した。 C_G は酵素法で測定した。実験条件をTable 1に示す。なお、同表には第3章で確立した相関式を用いて各装置形式による粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ の値を示した。ただし、ILC-BCはKoideら¹¹⁾の相関式を用いて求めた値である。

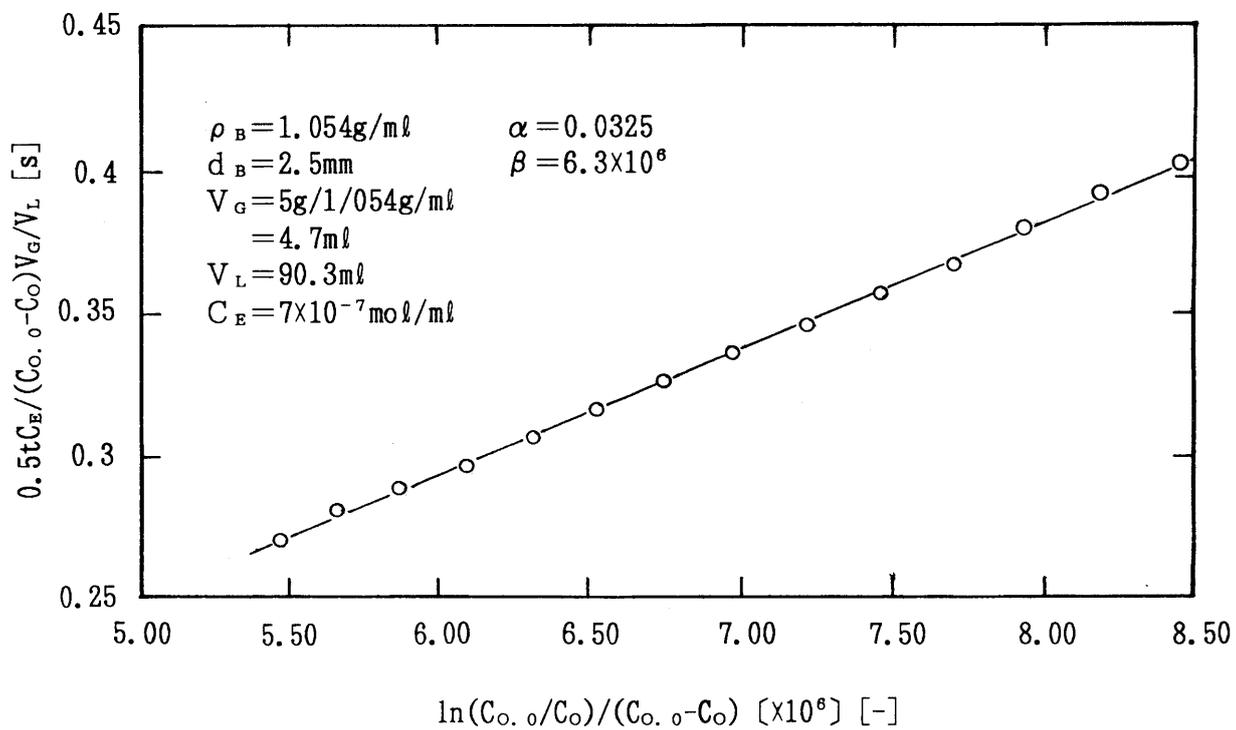


Fig. 3 Determination of α

Table 1 Experimental conditions

GO	: 7.0×10^{-9} mol/ml (immobilized), 2×10^{-11} mol/ml (free for k_{La} -determination)
CAT	: 1.85×10^{-2} g/l (free for k_{La} -determination)
(GO+Pd) Immobilized enzyme	: Calcium alginate gel beads entrapping GO and Pd fine particles (4wt%)
pH	: 6.0 (0.1M acetate buffer solution)
C_G	: 4~45g/l
pH-control	: 4.0N KOH
Temperature	: 30°C
u_G	: 0.2~3.0 cm/s
v_g	: 0.05~0.4 (gel beads content)
$u_{G,c}$: 0.237~0.342 cm/s (N-BC) 0.0812~0.117 cm/s (ELC-BC) 0.338~0.596 cm/s (ILC-BC)

5. 4 物質移動特性の決定

5. 4. 1 気液間物質移動容量係数 k_{La}

Fig.4はN-BCでの気液系に対する k_{La} に及ぼす u_G の影響を示している。同図には、物理吸収法(水-空気系)による結果¹⁸⁾を比較のために示した。両者の k_{La} 値の違いは液物性の相異に基づくものと考えられる。

Fig.5には、本反応溶液系に対して、 k_{La} 値の装置形式(N-BC、ELC-BC、ILC-BC)による相異を示す。ELC-BCの k_{La} 値がN-BCとILC-BCに比べて小さいのは、ライザー部での気液並流性のためである¹⁸⁾。

5. 4. 2 固液間物質移動係数 $k_{s.o}$

Fig.6はN-BCでの $k_{s.o}$ に及ぼす u_G の影響を示している。ここで示した $k_{s.o}$ 値は、沈降拡散モデル^{6, 9, 10, 19)}から、局所ゲル粒子濃度の平均ゲル粒子濃度にほぼ等しいと予測される塔底からの高さが0.25mの位置での $C_{o.s}$ から求めた値である。なお、0.4mと0.64mの高さでの $C_{o.s}$ 値から求めた $k_{s.o}$ 値は不合理な値であった。同図には、物理溶解およびイオン交換樹脂法から求めた k_s 値²⁰⁾を比較のために示した。本結果はこれらの結果とほぼ一致しているとみなせる。他の文献値^{4, 16, 17)}と比較しても、本結果はほぼ妥当な結果と考えられる。一般に、 k_s 値が同一 u_G でかなり変動する結果となっているのは、装置内での粒子の分散状態の不均一性などに起因するものと考えられる。Fig.7には、本反応溶液について $k_{s.o}$ 値の装置形式による相異を示す。ELC-BCの $k_{s.o}$ 値がN-BCとILC-BCに比べてやや小さい傾向が認められる。これは、第3章で示したようにN-BCでの気液の激しい流動状態の反映であり、ILC-BCの気液流動状態もN-BCにほぼ類似していると考えられる。

5. 5 反応経過に及ぼす操作条件の影響(N-BC)

Fig.8はN-BCにおいて u_G が1.0cm/sでゲル粒子の仕込み率 $v_g = V_g / (V_g + V_L)$ がそれぞれ0.05 (Fig.8(a))、0.2 (Fig.8(b)) の反応経過を示している。 v_g が増加すると反応完結時間が短くなっている。

Fig.9には、Fig.8(b)に示した $u_G = 1.0\text{cm/s}$ ($v_g = 0.1$) の場合の反応経過と比較するために u_G が0.5cm/s ($v_g = 0.1$) の場合の反応経過を示す。 u_G の減少により反応完結時間が長くなっているが、 v_g の効果ほど顕著ではないことがわかる。

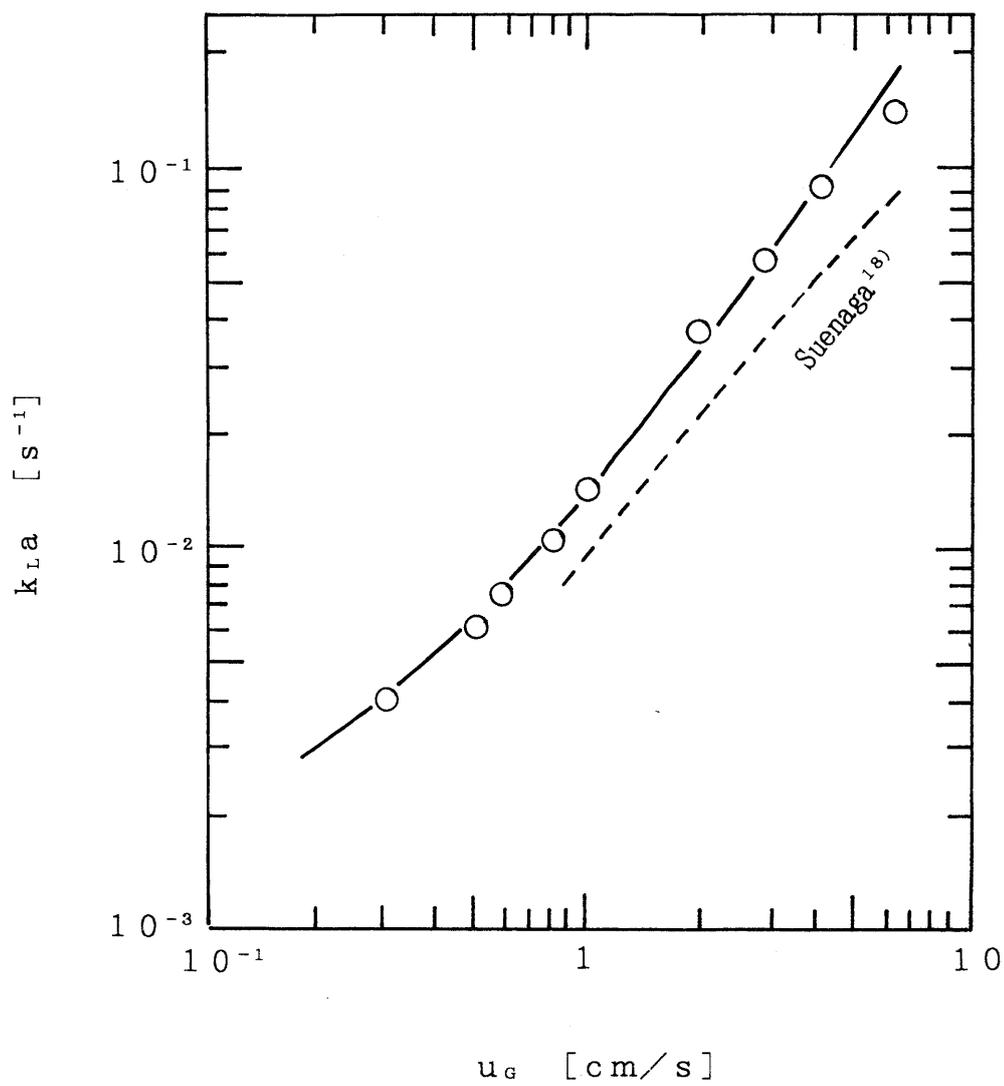


Fig. 4 Effect of u_G on k_{La} (N-BC)

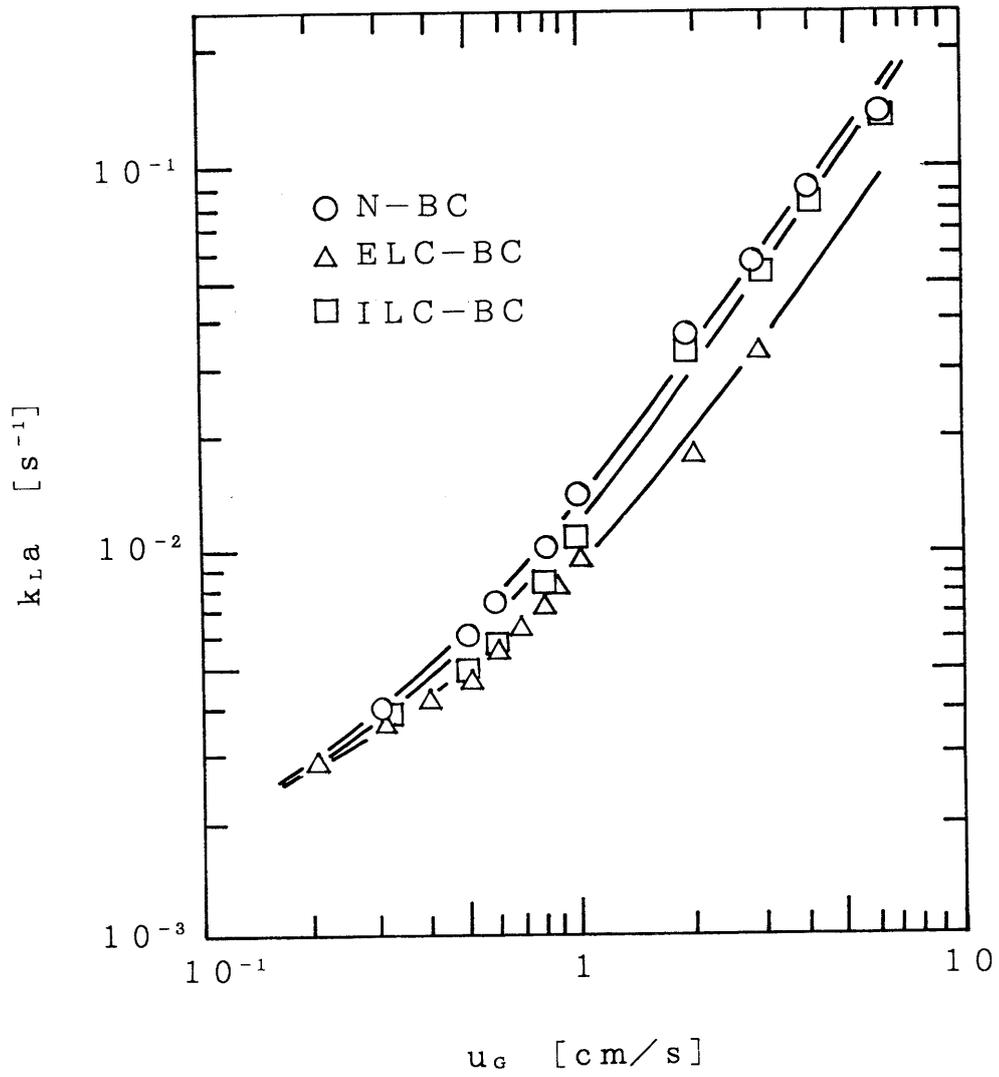


Fig. 5 Comparison of k_{La} in N-BC, ELC-BC and ILC-BC

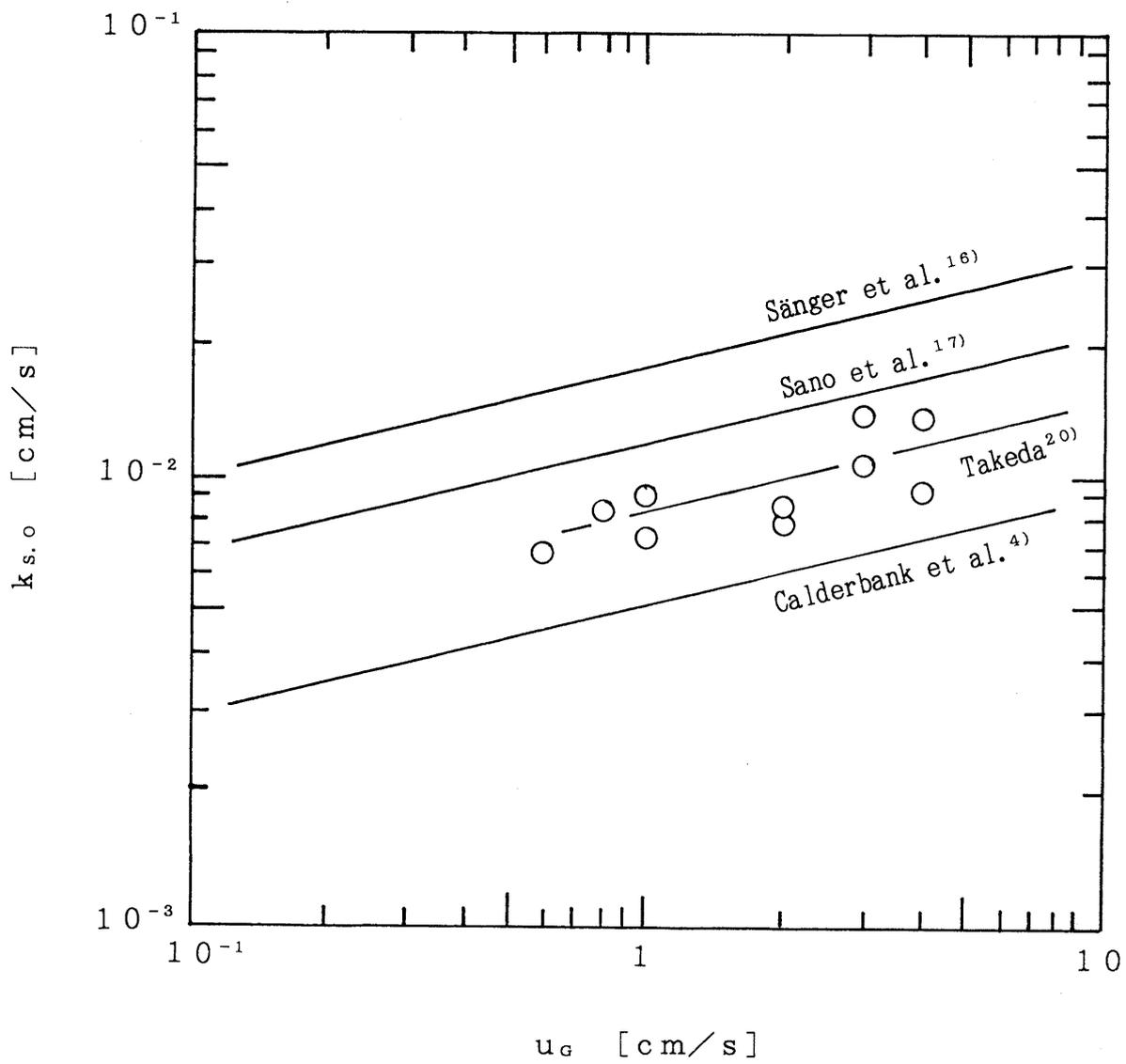


Fig. 6 Effect of u_G on $k_{s.o}$ (N-BC)

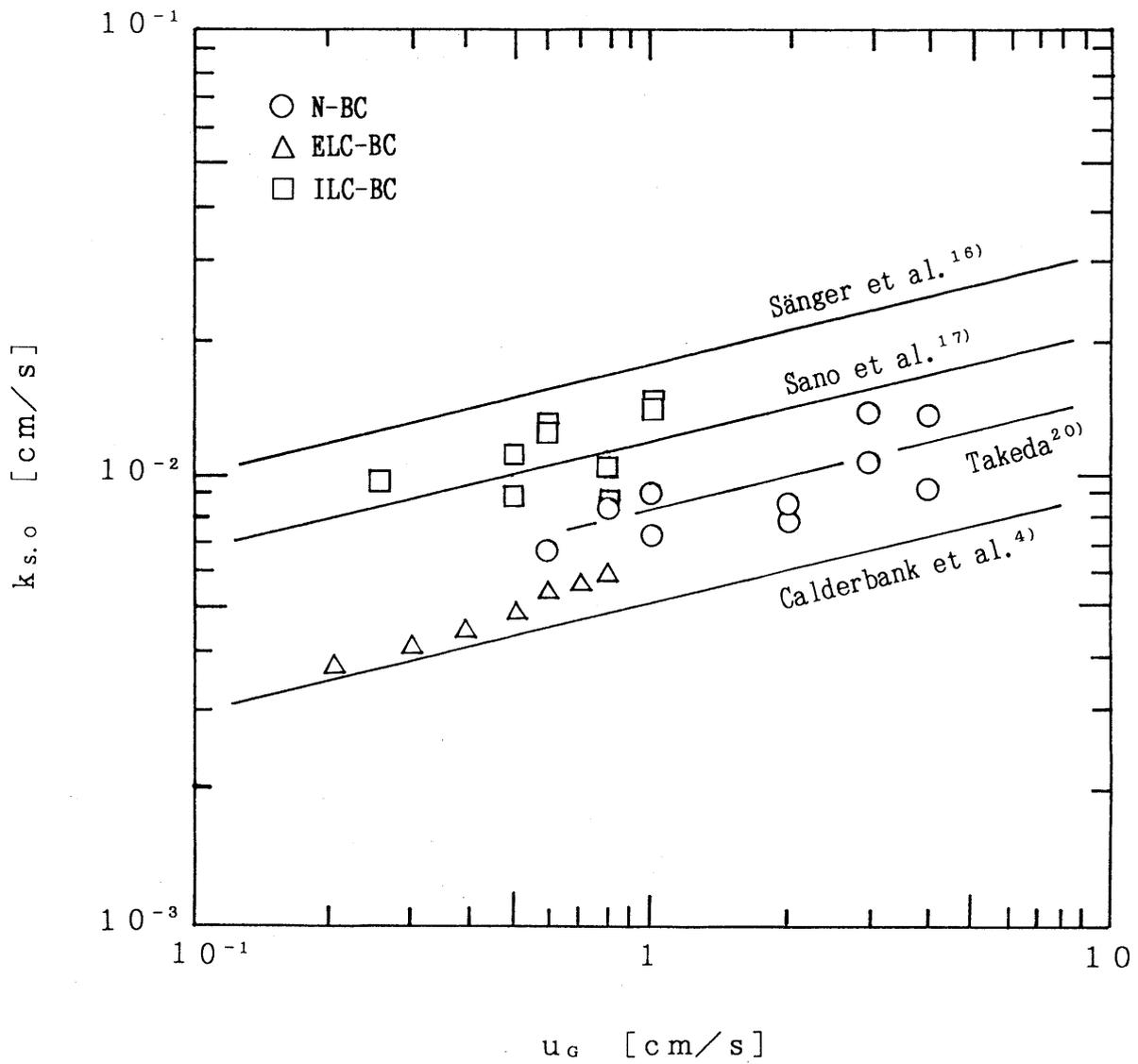


Fig. 7 Comparison of $k_{s.o}$ in N-BC, ELC-BC and ILC-BC

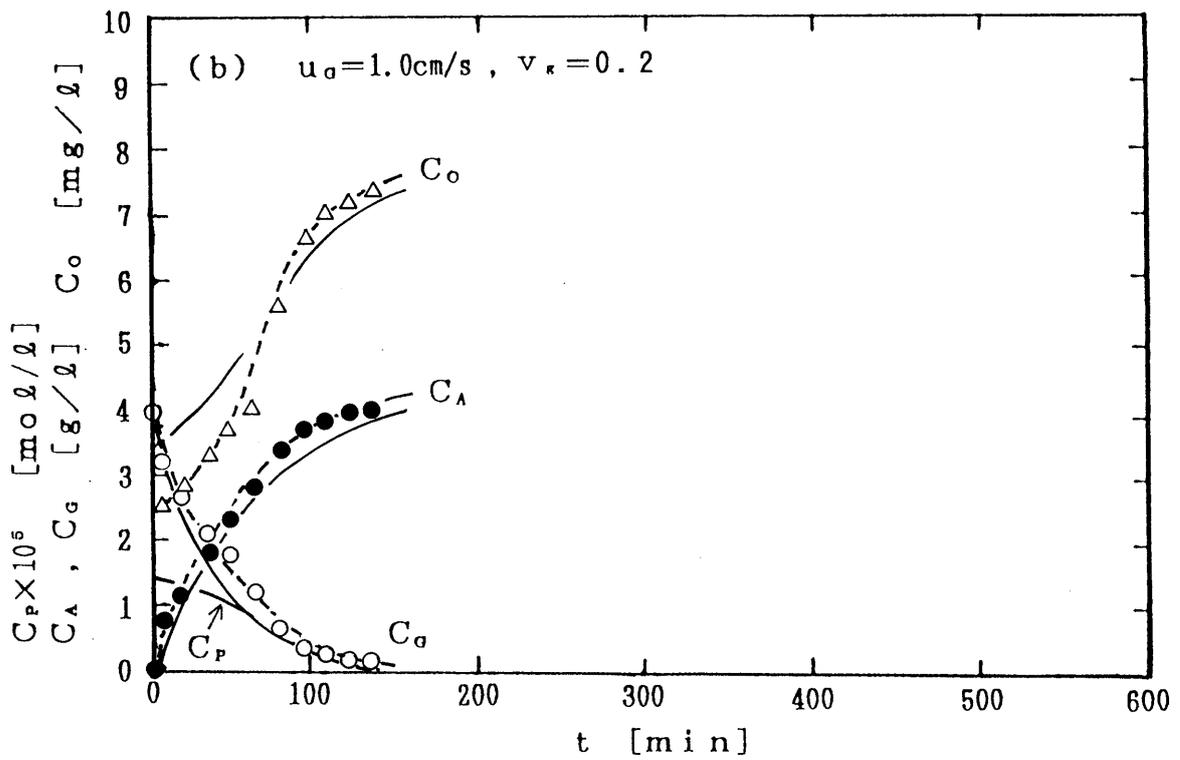
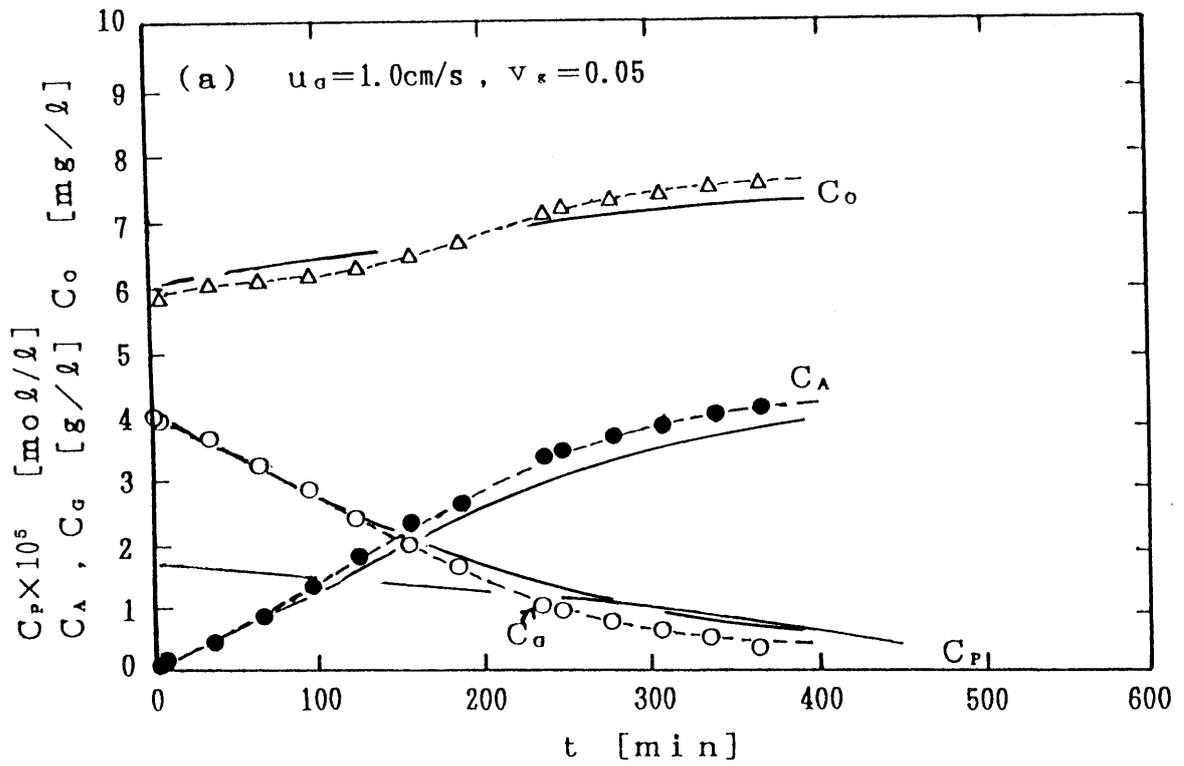


Fig. 8 Time course of gluconic acid production (N-BC)

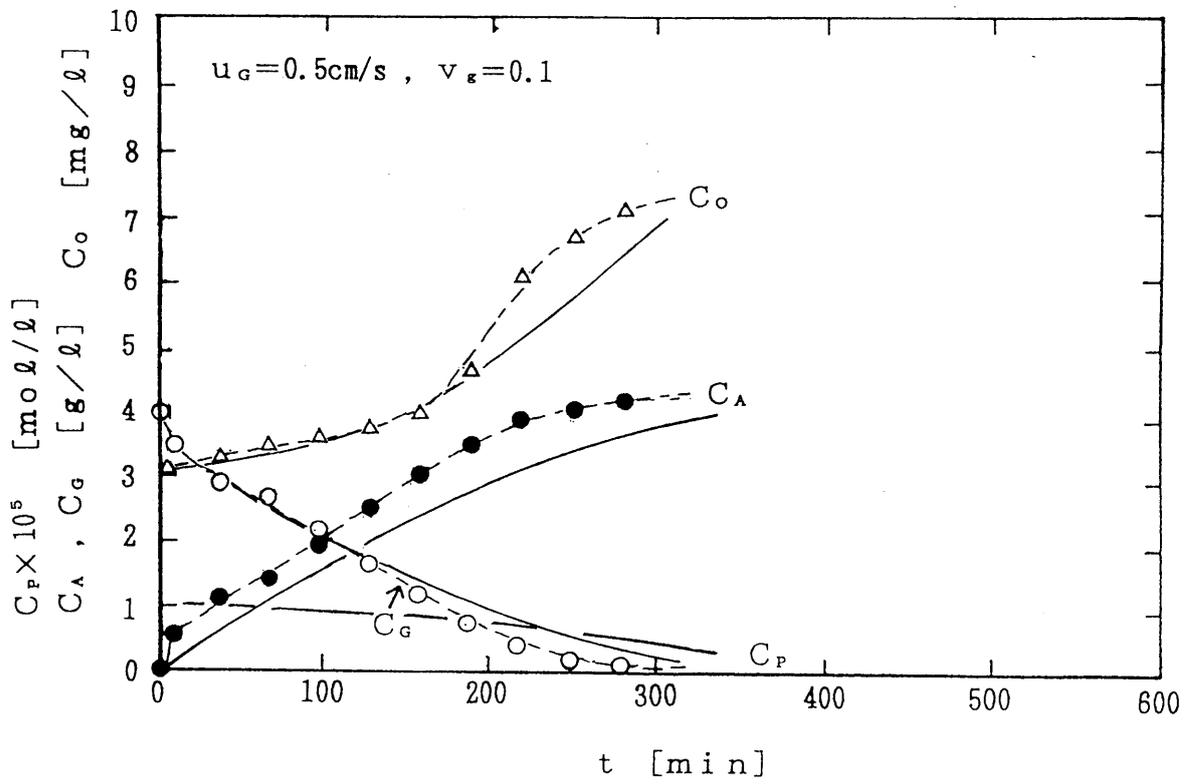


Fig. 9 Time course of gluconic acid production (N-BC)

さらに u_g を 4.0 cm/s に増加させたときの反応完結時間は、1.0 cm/s の場合に比べて少し短くなる程度であり、これらのことから u_g の反応経過に及ぼす影響は u_g の増加とともに著しく減少していくことがわかる。

5. 6 反応速度論モデルの実験的検討

Fig.10には、塔内での粒子濃度分布が無視できる¹⁾ ELC-BCでのグルコン酸生産の反応経過を示している。プロット点は C_g 、 C_o および C_A (グルコノ酸) の反応進行に伴う実測値を示し、実線は決定した α 、 α' 、 k_P 、 $k_L a$ および $k_{s.o}$ の値を本速度論モデル Eqs. (7)~(11) に適用して計算した値を示している。両者はほぼ一致し、本速度論モデルは反応経過をよく表していることがわかる。なお、ILC-BC の場合についても反応経過の計算値と実測値はよい一致を示した。

これらのことより、ゲル粒子が均一分散しているエアリフト型気泡塔 (ELC-BC および ILC-BC) 場合には本速度論モデルの妥当性が実証された。

また、容量 2 l の ELC-BC および容量 0.6 l の ILC-BC の両エアリフト型気泡塔においてグルコン酸生産の反応経過を追跡し、本速度論モデルによるシミュレーション結果と比較したところ、両者は上記の場合とほぼ同程度の精度で一致した。これは、本速度論モデルによるスケールアップが可能であることを示している。

5. 7 本速度論モデルのN-BCでの反応操作への適用性

N-BCでのグルコン酸生産の反応経過は、すでに Figs. 8 および 9 に示している。これらの図の破線は、実測値のプロット点を結んだものである。前述したように、N-BCではゲル粒子濃度分布およびこれに起因する C_o 濃度分布の存在が明白であるが、これらの濃度の一様性を仮定した本速度論モデルを適用して反応経過を予測したところ Figs. 8 および 9 の実線で示す結果を得た。これらの計算値と実測値との一致は比較的良好であることがわかる。これは、第3章で明らかにしたようにN-BC内での気液の流動状態が、複雑で激しくて、液混合が極めて良好であるため、粒子濃度分布や $C_{o,s}$ 分布が反応経過にほとんど影響を及ぼさないものと考えられる。

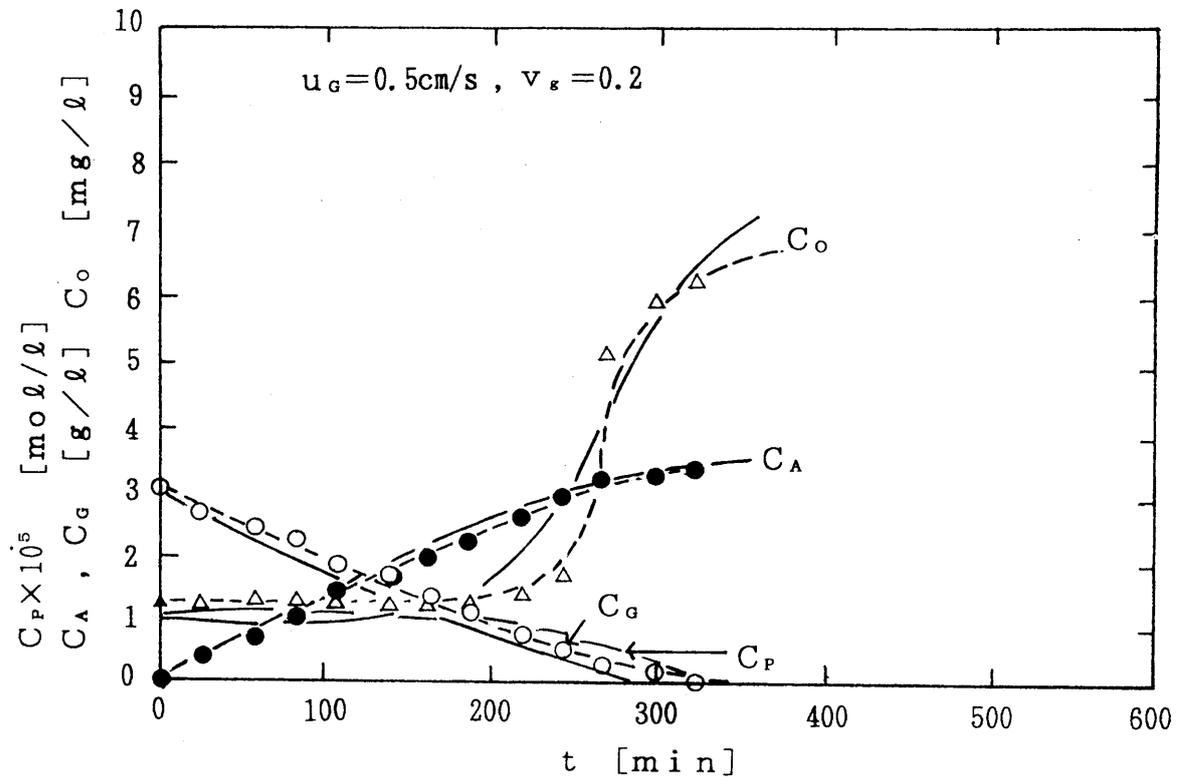


Fig. 10 Time course of gluconic acid production (ELC-BC)

5. 8 最適反応操作条件

5. 8. 1 活性低下を考慮した最適反応操作条件の探索

ゲル粒子酵素活性の指標である α の反応開始時の値 α_0 と、反応終了時 t_f (グルコース転化率ほぼ95%)の値 α_f を用いて、反応期間を通しての α の減少量 $-\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_f$ を求めた。ゲル粒子内のGOが失活する程度は蓄積する過酸化水素の濃度 C_P^* (近似的には反応液内での濃度 C_P)の時間積分値 $\int_0^{t_f} C_P dt = \overline{C_P} \cdot t_f$ に比例すると考えると、 $-\Delta\alpha$ と $\overline{C_P} \cdot t_f$ の間に正の相関が予想される。ここで、 $\overline{C_P}$ は速度論モデルから計算される C_P 値の $t=0 \sim t_f$ 間での平均値である。なお、本実験条件下では C_P の正確な実測値は、その低濃度のために得られなかった。このような考えに基づいてELC-BCでの $-\Delta\alpha$ と $\overline{C_P} \cdot t_f$ をプロットしたのが、Fig.11である。この図からゲルビーズ内のGO活性を表す α 値は、GOが過酸化水素に曝される程度 $\overline{C_P} \cdot t_f$ の増加により減少することがわかる。

5. 8. 2 最適反応操作条件の検討

最適反応操作条件を決定するためにFig.12に示すように縦軸にグルコン酸の生産性($Pr=0.95(1.09C_{G,0})/t_f$)の逆数($1/Pr$)をとり、横軸にGOの失活の程度 $-\Delta\alpha = \overline{C_P} \cdot t_f$ をとって種々の操作条件下の結果をプロットしたとき、原点に最も近いプロット点が最適操作条件を与えることになる。Fig.12にはELC-BCでの実測した反応成績を \oplus 、 ϕ 、 \triangle 、 \ominus 、 \triangle の記号で示している。 u_G や v_g などの各操作条件の影響は、コントロールに示した条件を固定して調べた。したがって、これらの反応成績のうちでは、原点に最も近い \triangle で示される $u_G=0.5\text{cm/s}$ 、 $v_g=0.2$ が最適操作条件として決定される。

次に本速度論モデルによって各種操作条件下で反応経過を予測し、最適反応条件の探索を行った。その際、コントロール条件はFig.12中の記号で示したように、 $u_G=1.0\text{cm/s}$ 、 $v_g=0.1$ 、 $C_{G,0}=10\text{g/l}$ 、 $\alpha=0.035$ 、 $\alpha'k_P=0.02\text{s}^{-1}$ とした。 u_G 、 v_g など各操作条件の影響は図中で矢印を付した実線で示されている。これらの結果からガス空塔速度 u_G は大きいほど有利であるが、ある一定以上ではその有利さはなくなることがわかる。ゲル粒子の仕込み率 v_g については大きければ大きいほど最適であり、その効果も最も顕著である。グルコースの仕込み濃度 $C_{G,0}$ については、比較的小さい場合が最適であり、また、過酸化水素の分解活性 $\alpha'k_P$ については大きいほど有利である。ゲルビーズの有効係

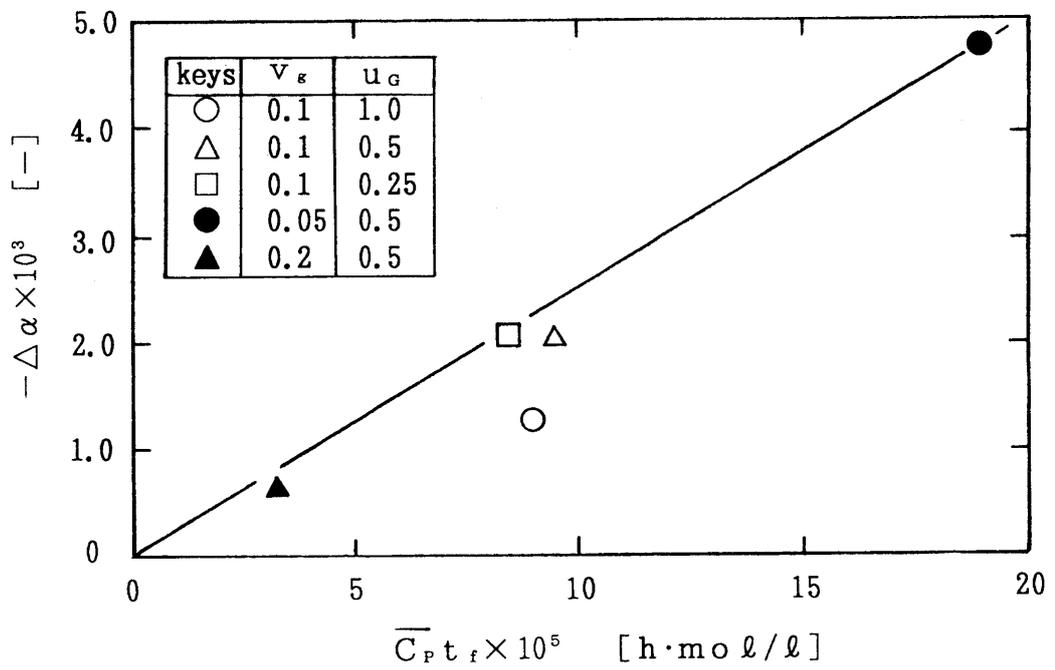


Fig. 11 Dependency of activity decay on hydrogen peroxide exposure (ELC-BC)

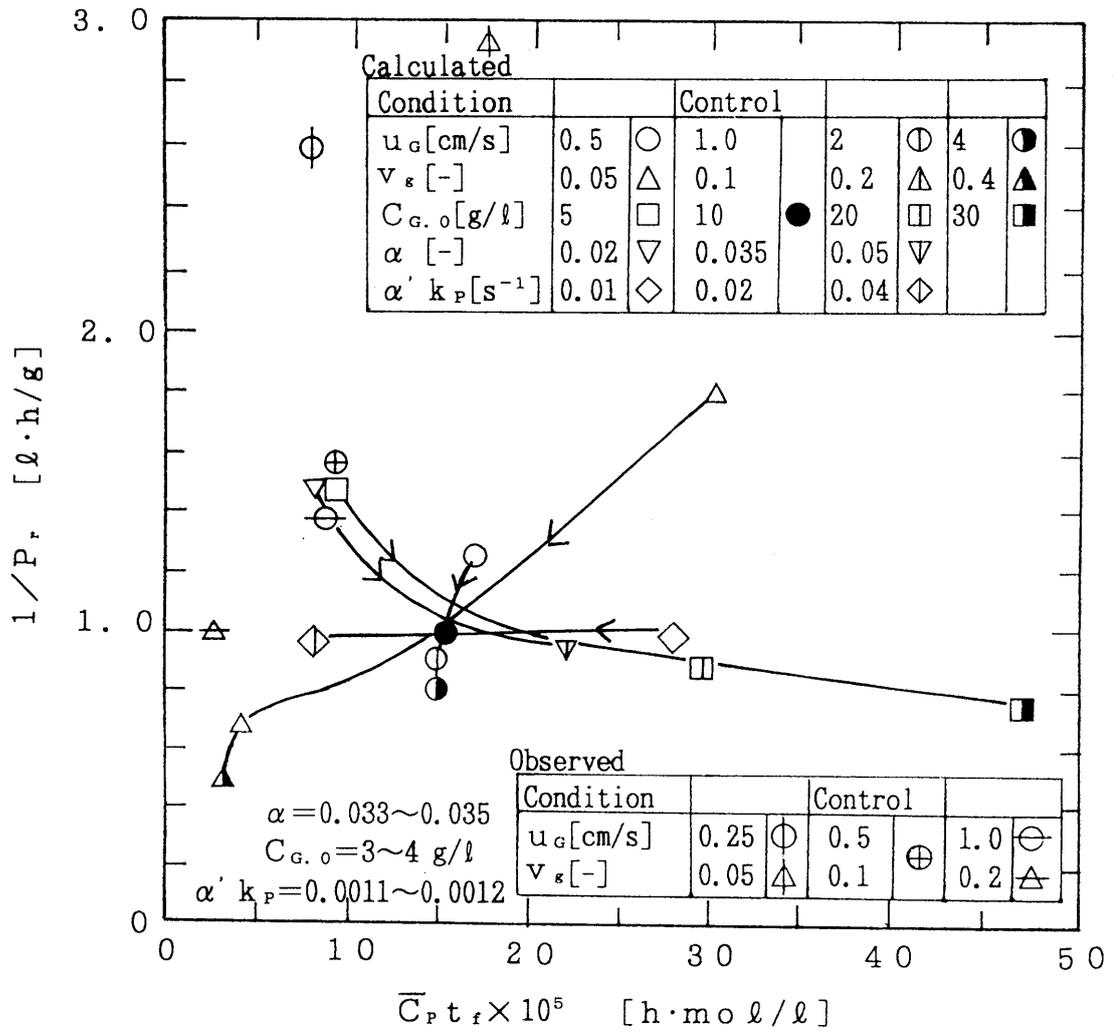


Fig. 12 Determination of optimal operating conditions (ELC-BC)

Table 2 Comparison of productivity (g/l·h)

Fermentation	Noble metal catalyst(Pd)	This process
17.9 ¹³⁾	8.5	11.2*
8.8 ¹⁵⁾	294.0	21.5**

* $C_{G,0}=45\text{g/l}$, $C_E=5.91\times 10^{-9}\text{mol/ml}$, $u_G=1.0\text{cm/s}$, $V_K=0.4$

Partial pressure of $O_2 = 0.2\text{atm}$

** Partial pressure of $O_2 = 0.4\text{atm}$

数 α については、0.035付近に最適値が存在していることがわかる。これらの最適操作条件はILC-BCおよびN-BCについてもほぼ同じであるが、これら塔でのPr値については、N-BCの場合が最も高く、次いでILC-BCの場合で、ELC-BCが最も低くなっている。

5.9 他のグルコン酸生産プロセスとの比較

現在のグルコン酸生産プロセスである発酵法や、提案されている貴金属触媒による生産と固定化(GO+Pd)ゲル粒子を用いる本プロセスをほぼ対応する操作条件で比較した。その結果をTable 2に示す。

発酵法は、培養中の最大生産速度は 57g/lhではあるが、菌体の増殖などの時間を考えると1バッチでは、約17.9g/lh程度となり、最大グルコン酸濃度は約250g/l(培養時間14h)となると報告されている¹³⁾。

貴金属触媒法では、最大生産速度は294g/lhで、最大グルコン酸濃度は約294g/l(反応時間1h)とされている(斎藤ら:特許公報、平4-19985)。しかし、この方法では貴金属触媒を用いることや、過酸化水素以外の副生成物(約7%)などの問題点がある。

本プロセスでは速度論モデルによると、 v_g を0.4としてGO濃度を 5.91×10^{-9} mol/ml、 u_g を1.0cm/s、初期グルコース濃度を45g/l及び反応時間4hの場合、グルコースは約91%転化してグルコン酸濃度約44.8g/lを得、最大グルコン酸生産速度は、11.2g/lhとなる。また、通気ガス中の酸素濃度を空気中の濃度の2倍に濃縮したガスを用いると、反応時間2hでグルコースは約87.5%転化してグルコン酸濃度42.9g/l、最大グルコン酸生産速度21.5g/lhとなる。これらの結果から、本プロセスが発酵法に比べて、グルコン酸が効率的に生産できる可能性が示唆される。

5.10 結言

本章では、前章までに得られた流動特性や、各相間の物質移動特性に関する知見に基づき、生化学反応プロセスを決定する基本因子を解明して速度論モデルを導き、これの懸濁気泡塔への適用性を調べ、最適反応操作条件を決定することを目的とした。プロセスの一例としては、第4章で用いた反応系をグルコ

ン酸生産プロセスとして扱い、以下の結果を得た。

- (1) 副生する過酸化水素を分解するために失活しやすいカタラーゼの代わりに用いたPd微粒子が、長時間の反応に対して失活しないことを確認した。
- (2) 第4章で確立した測定法により、決定した $k_{l,a}$ と $k_{s,o}$ を速度論モデルに適用して計算した反応経過は、外部循環式及び内部循環式エアリフト型気泡塔での実測値とよく一致し、固定化酵素ゲル粒子が塔内で均一に分散している場合には、本速度論モデルの妥当性が実証された。
- (3) 標準型気泡塔での反応完結時間は、ゲル粒子濃度分布があるにもかかわらず、両エアリフト型気泡塔に比べて短かった。
- (4) ゲル粒子のグルコースオキシダーゼ活性の低下とグルコン酸の生産性を同時に考慮した最適反応操作条件の決定法を提出した。
- (5) 本研究で提案した(GO+Pd)固定化ゲル粒子懸濁気泡塔によるグルコン酸生産プロセスは、発酵法による既存のプロセスと十分競合できることが判明した。

Nomenclature

a_s	= specific surface area of gel beads	[cm^{-1}]
C_E	= GO concentration in liquid	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_G	= glucose concentration in liquid	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_G^*	= glucose concentration in gel beads	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_o	= DO concentration in liquid	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$C_{o,i}$	= gas-liquid interfacial DO concentration in equilibrium with average oxygen partial pressure in contactor	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_o^*	= DO concentration at the gel beads surface	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_P	= hydrogen peroxide concentration	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C_P^*	= hydrogen peroxide concentration at the gel beads surface	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
DO	= dissolved oxygen	
d_B	= diameter of immobilized GO gel beads	[cm]
GO	= glucose oxydase	
K_M	= $K_{m,o}/(1+K_{m,g}/C_G)$, apparent Michaelis constant with respect to oxygen for free GO or immobilized GO gel beads	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$K_{m,g}$	= Michaelis constant with respect to glucose for free GO	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$K_{m,o}$	= Michaelis constant with respect to oxygen for free GO	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$k_{c a t}$	= rate constant for free GO	[s^{-1}]
$k_{L a}$	= volumetric oxygen transfer coefficient between gas and liquid phase	[s^{-1}]
k_P	= rate constant for decomposition of hydrogen peroxide	[s^{-1}]
k_P^*	= rate constant for decomposition of hydrogen peroxide in the gel beads	[s^{-1}]
$k_{s,o}$	= oxygen transfer coefficient between solid and liquid phase	[$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
$k_{s,P}$	= hydrogen peroxide transfer coefficient between solid and liquid phase	[$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_G	= reaction rate with respect to glucose	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_{O_2}	= reaction rate with respect to oxygen	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
r_P	= reaction rate with respect to hydrogen peroxide	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U_G	= superficial gas velocity	[$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
v_g	= ratio of gel beads volume to slurry volume	[-]
V_G	= volume of immobilized GO gel beads	[cm^3]
V_L	= liquid volume	[cm^3]
V_M	= $k_{c a t}C_E/(1+K_{m,g}/C_G)$, maximum reaction rate for free GO	[$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
α	= apparent utilization efficiency of GO immobilized in gel beads	[-]
α'	= apparent utilization efficiency of hydrogen peroxide in gel beads	[-]
ϵ	= molecular extinction coefficient	[$\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]

<Subscript>

0 = initial value

Literature cited

- 1) Azakami, F.: Master thesis, Yamaguchi University (1993)
- 2) Bright, H. J. and Q. H. Gibson: J. Biol. Chem., 242, 994 (1964)
- 3) Bright, H. J. and M. Appleby: *ibid.*, 244, 3625 (1964)
- 4) Calderbank, P. H. and M. B. Moo-Young: Chem. Eng. Sci., 16, 39 (1961)
- 5) Duke, F. R., M. Weibel, D. S. Page, V. G. Bulgrin and J. Luthy: J. A. C. S., 91, 3904 (1969)
- 6) Furumoto, K.: Master thesis, Yamaguchi University (1980)
- 7) Gibson, Q. H., B. E. P. Swoboda and V. Massey: J. Biol. Chem., 239, 3927 (1964)
- 8) Govindarao, V. M. H.: Chem. Eng. J. 9, 229 (1975)
- 9) Imafuku, K., T. Y. Wang, K. Koide and H. Kubota: J. Chem. Eng. Japan, 1, 153 (1968)
- 10) Kato, Y., A. Nishiwaki, T. Fukuda and S. Tanaka: J. Chem. Eng. Japan, 5, 112 (1972)
- 11) Koide, K., K. Horibe, H. Kawabata and S. Ito: J. Chem. Eng. Japan, 17, 368 (1984)
- 12) Kölbell, H., D. Klötzer and H. Hammer: Chemie-Ing-Techn., 43, 103 (1971)
- 13) Nishimura, K., M. Kondo and S. Iijima: Hakko Kogaku Kaishi, 70, 457 (1992)
- 14) Pons, A., C. G. Dussap and J. B. Gro: Biotechnol. Bioeng., 33, 394 (1989)
- 15) Prescott, S. C. and C. G. Dunn: Industrial Microbiology, 578 (1959)
- 16) Sängner, P. and W. D. Deckwer: Chem. Eng. J., 22, 179 (1981)
- 17) Sano, Y., N. Yamaguchi and T. Adachi: J. Chem. Eng. Japan, 7, 255 (1974)
- 18) Suenaga, S.: Master thesis, Yamaguchi University (1989)
- 19) Sukanuma, T. and T. Yamanishi: Kagaku Kogaku, 30, 1136 (1966)
- 20) Takeda, K.: Master thesis, Yamaguchi University (1987)
- 21) Tramper, J. and D. R. J. Grootjen: Enzyme Microb. Technol., 8, 477 (1986)

第6章 結論

本研究では、懸濁気泡塔をバイオリアクターとしてとらえ、生化学反応プロセスを決定する基本因子を解明して速度論モデルを導き、スケールアップ、最適反応操作条件の決定などのために合理的で信頼性のある設計法を確立することを目的としたものである。

各章ごとに以下に述べる結果を得た。

第2章では、標準型懸濁気泡塔内の気泡群の上昇により発生する複雑な液流れを考慮して粒子浮遊限界ガス空塔速度 $u_{g,c}$ を相関するために、液循環流に粒子を同伴させて流動させやすい外部循環式エアリフト型気泡塔での粒子循環開始液空塔速度を与える限界ガス空塔速度 $u_{g,c}^*$ を基準として、 $u_{g,c}$ との比 $K = u_{g,c}/u_{g,c}^*$ を用いることにより、適用範囲の広い $u_{g,c}$ の相関式を導き、以下の結果を得た。

- (1) K の Re 数(塔径と粒子沈降速度に基づく)に対する依存性には2つの領域が存在し、 Re 数依存性が変化する限界 Re 数が見出された。限界 Re 数はガス分散器の形状、液物性にほとんど依存しないことがわかった。
- (2) K はガス分散器の形状、液物性に依存し、とくに粒子と液の密度比 ρ_p/ρ_L への依存性が最も大きいことがわかった。
- (3) K を決定する主な無次元因子は、塔高スケールの循環流の発達のににくさを示す L_s/D_T (L_s : 静止液深、 D_T : 塔径)、粒子の循環流への同伴のににくさを示す Re 数、および粒子の浮遊しやすさを示す ρ_p/ρ_L であることがわかった。
- (4) K の相関式より求めた $u_{g,c}$ の計算値は、実測値とほぼ $\pm 30\%$ の相関精度でよく一致した。これまでの相関式に比べて、本相関式は実験条件が大きく異なる文献値をもよく相関した。

第3章では、液回分式懸濁気泡塔で粒子群の存在による複雑な気泡群の挙動を3針式電気抵抗探針を用いて追跡し、その出力信号波形を解析することにより、以下の結果を得た。

- (1) 標準型と外部循環式エアリフト型の懸濁気泡塔において液と粒子の物性や操作条件を変化させて測定した出力信号波形は、視覚観察により確認した流動状態とよく対応していた。気液系と懸濁系の出力信号波形の比較から、粒子群による気泡群の合体、分裂などの相互作用に対する促進効果が確認できた。
- (2) 3針式の電気抵抗探針を用いると、探針を垂直上昇して通過する気泡の判別が容易になり、実際の気泡が探針を通過するときの状態や粒子群の影響を考慮した出力波形の解析から気泡群特性値が算出できた。

- (3) 気泡の大きさと気泡上昇速度の頻度分布、通過頻度、ガスホールドアップ、平均気泡中心高さ長さ及び平均上昇速度の塔径方向分布について、それぞれの分布の変化が様々な流動状態、粒子群及び塔形式の影響をよく表していた。
- (4) 個々の気泡の特性値を用い、かつサンプリングされる垂直上昇気泡数の探針の存在による減少を考慮した補正係数 α_i を各気泡流動状態ごとに計算、適用することによって、各半径位置でのガス空塔速度を推算することができた。これらを塔断面積にわたって平均して得たガス空塔速度は実測値とほぼ $\pm 20\%$ の精度で一致した。

第4章では、グルコースオキシダーゼGOによるグルコースの空気酸化反応を利用して、定常溶存酸素濃度 C_{O_2s} を測定することによって気液間酸素移動容量係数 k_{La} と固液間酸素移動係数 k_s を決定する方法を検討し、本定常法が比較的簡便、迅速、正確で広く適用できることを明らかにした。

- (1) k_{La} の測定には遊離のGO、一方 k_s に対してはアルギン酸カルシウムゲル包括固定化GOを用い、通気攪拌槽とドラフト管付気泡塔で k_{La} と k_s を決定した。
- (2) 定常法と物理吸収法による k_{La} 値はGO反応系での発泡性が無視できる場合にはよく一致した。培地のような複雑な液系にも本 k_{La} 測定法が適用でき、また本実験条件ではゲル粒子懸濁状態下での液体積基準の k_{La} は気液系の場合の値とほぼ一致することを見出した。
- (3) k_s の算出のための固定化GO粒子の反応速度式は遊離のGOと同一の速度パラメータ値を用い、固定化ゲル粒子調製時に仕込んだ酵素活性のうち有効に利用される割合 α を考慮した形で表せた。
- (4) k_{La} 、 α 、速度パラメータ値およびゲル粒子量を用いて算出した k_s 値は、安息香酸粒子の物理溶解による結果およびこれまでの相関式による値とほぼ一致した。

第5章では、前章までに得られた流動特性や各相間の物質移動特性に関する知見に基づき、生化学反応プロセスを決定する基本因子を解明して速度論モデルを導き、これの懸濁気泡塔への適用性を調べ、最適反応操作条件を決定することを目的とした。プロセスの一例としては、第4章で用いた反応系をグルコン酸生産プロセスとして扱った。

- (1) 副生する過酸化水素を分解するために失活しやすいカタラーゼの代わりに用いたPd微粒子が、長時間の反応に対して失活しないことを確認した。
- (2) 第4章で確立した測定法により、決定した k_{La} と k_s を速度論モデルに適用して計算した反応経過は外部循環式及び内部循環式エアリフト型気泡塔での実測値とよく一致し、固定化酵素ゲル粒子が塔内で均一に分散している場合には、本速度論モデルの妥当性が実証された。

- (3) 標準型気泡塔での反応完結時間は、ゲル粒子濃度分布があるにもかかわらず、両エアリフト型気泡塔に比べて短かった。
- (4) ゲル粒子の活性低下とグルコン酸の生産性を同時に考慮して最適反応操作条件の決定法を提出した。
- (5) 本研究で提案した(GO+Pd)固定化ゲル粒子懸濁気泡塔によるグルコン酸生産プロセスは、発酵法による既存のプロセスと十分競合できることが判明した。

上記のように、本研究では、これまで複雑な流動状態のため解明が不十分であった懸濁気泡塔の流動、物質移動及び反応操作特性が、エアリフト型気泡塔との対比において明らかにされ、これらの知見を総合して反応速度論モデルに基づいた懸濁気泡塔反応操作の解析と設計の一手法が確立された。本研究の成果はバイオリクターに限らず、懸濁気泡塔反応器の設計指針として有用と考えられる。なお、本反応液系でのガスホールドアップ ϵ_g と物質移動特性値($k_L a$ と k_s)に関する相関式の確立ならびに標準型気泡塔での固定化酵素ゲル粒子濃度の塔高方向分布をより詳細に考慮した反応経過の解析は今後の研究課題である。

研究発表論文

以上の内容は、以下に示す論文として発表した。

- (1) 中尾勝實, 福永公寿, 安田栄充, 古本啓二, 大谷 悟, 木村允
「グルコースオキシダーゼによるグルコースの空気酸化を用いる酸素移動特性の測定」
平成 3年7月, 化学工学論文集, 17巻 4号, p.873-881
(本文第 4 章)
- (2) 古本啓二, 井村哲哉, 中尾勝實
「懸濁気泡塔における粒子浮遊限界ガス空塔速度」
平成 7年1月, 化学工学論文集, 21巻 1号, p.196-203
(本文第 2 章)
- (3) 古本啓二, 阿座上文夫, 蓮岡 徹, 井村哲哉, 中尾勝實
「3針式電気抵抗探針による懸濁気泡塔の気泡群の挙動の解析」
平成 7年9月投稿, 査読済, 修正論文作成中
(本文第 3 章)
- (4) Katsumi Nakao, Keiji Furumoto and Fumio Azakami
「Behaviors of Bubbles and Suspended Particles in an Air Lift Bubble Column with External Liquid Circulation」
平成 3年9月, Preprints of the 2nd German-Japanese Symposium Bubble Column, p.207-212
(本文第 3 章)
- (5) Katsumi Nakao, Keiji Furumoto and Tetsuya Imura
「Critical Gas Velocity for Suspension of Solid Particles in Bubble Column」
平成 6年6月, Preprints of the 3rd German-Japanese Symposium Bubble Column, p.209-214
(本文第 2 章)

(6) Keiji Furumoto, Kazuhiro Takeda, Fumio Azakami and Katsumi Nakao
「Behaviors of Solid Particles Suspended in an Air Lift
Bubble Column with External Liquid Circulation」
平成 6年11月, Proceedings of the 4th Asian Conference on
Fluidized-Bed & Three-Phase Reactors, p.313-318
(本文第 5 章)

(7) Katsumi Nakao, Keiji Furumoto, Tsuyoshi Harada, Yoshimasa Yasuda,
Kimitoshi Fukunaga and Makoto Kimura
「Production of Gluconic Acid by Oxidation of Glucose with Air
Catalyzed by Glucose Oxidase and Fine Palladium Particles Co-
Immobilized Gel Beads Suspended in an External Air Lift Bubble
Column」
平成 7年12月, Book of Abstracts of 1995 International Chemical
Congress of Pacific Basin Societies
(本文第 5 章)

謝 辞

本論文をまとめるに際し、終始御懇切なるご指導・ご教授を賜りました山口大学工学部教授 中尾勝實先生に心より感謝の意を表します。また、本論文に対し、御指導・御討論を戴きました山口大学工学部教授 西澤義矩先生、同教授 岡本健一先生、同教授 薄井洋基先生、同助教授 福永公寿先生に深く感謝致します。

なお、本研究に際しては、山口大学工学部応用化学工学科 中尾研究室の方々に多大なご協力を戴きました。ここに、改めて深く感謝の意を表します。