

Ireneusz GRUBECKI

e-mail: ireneusz.grubecki@utp.edu.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prognozowanie przebiegu rozkładu H₂O₂ w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*. Cz. II. Przepływ tłokowy

Wstęp

Reaktory rurowe ze stałym złożem (bio)katalizatora są szeroko stosowane w praktyce przemysłowej, gdyż oferują łatwe oddzielenie produktu od (bio)katalizatora, większą stabilność termiczną i operacyjną enzymu, jego ochronę przed szkodliwym działaniem otaczającego środowiska oraz dają możliwość lepszego sterowania procesem. [Maria i Crisan, 2015]. Wadą zastosowania immobilizowanych biokatalizatorów jest występowanie zewnętrznych i/lub wewnętrznych oporów dyfuzyjnych (ZOD/WOD) [Illanes i in., 2013] kontrolujących przebieg procesu. Zatem, projektowanie takich reaktorów oraz ustalenie warunków operacyjnych gwarantujących uzyskanie maksymalnej wydajności bioreaktora jest trudnym zadaniem zapewniającym kompromis pomiędzy często sprzecznymi wskaźnikami [Sendin i in., 2006].

Najprostszym sposobem utrzymania stałej produktywności jest sukcesywne zmniejszanie natężenia przepływu strumienia zasilającego [Maria i Crisan, 2015]. Dodatkowo, przebieg procesu komplikuje dezaktywacja biokatalizatora prowadząca do obniżenia szybkości reakcji. Szczególnie skomplikowanym i rzadziej spotykanym jej mechanizmem jest dezaktywacja zależna od stężenia substratu (równoległa), której podlega katalaza rozkładająca w praktyce przemysłowej nadtlenek wodoru na tlen cząsteczkowy i wodę. W takim przypadku, by dobrać optymalne warunki przebiegu procesu, najbardziej przydatnym sposobem może okazać się szybka symulacja oparta o dane kinetyczne uzyskane w badaniach eksperymentalnych nad rozważanym procesem.

Celem niniejszej pracy jest zatem analiza i symulacja zachowania izotermicznego, idealnego reaktora rurowego do rozkładu nadtlenu wodoru (RNW) przez immobilizowaną katalazę *Terminox Ultra* (KTU) z uwzględnieniem oporów dyfuzyjnych wyrażonych globalnym współczynnikiem efektywności [Grubecki, 2017]. Parametry kinetyczne oraz te charakteryzujące transport masy uzyskano podczas badań eksperymentalnych nad analizowanym procesem, prowadzonych w reaktorze modelowym [Grubecki, 2016a, b].

Model matematyczny i jego rozwiązanie

Przez izotermiczny reaktor rurowy ze stałym złożem immobilizowanej KTU przepływa tłokowo z natężeniem Q roztwór H₂O₂ o stężeniu $C_{S,In} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ [Vasudevan i Weiland, 1990]. Model matematyczny reaktora w formie bezwymiarowej jest opisany układem równań [Grubecki, 2016a]

$$\frac{\partial \bar{C}_S}{\partial \tau} + \frac{\partial \bar{C}_S}{\partial z} = -\eta_G \beta_1 \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_S(z=0, \tau) = 1 \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_E}{\partial \tau} = -\eta_G \beta_2 \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_E(z, \tau=0) = 1 \quad (1b)$$

gdzie:

$$\bar{C}_S = \frac{C_S}{C_{S,In}}, \quad \bar{C}_E = \frac{C_E}{C_{E0}}, \quad \tau = t \frac{Q}{V}, \quad z = \frac{h}{H}, \quad \beta_1 = \frac{V}{Q} k_R C_{E0}, \quad \beta_2 = \frac{V}{Q} k_D C_{S,In}$$

 C_E i C_S – odpowiednio aktywność katalazy i stężenie H₂O₂, h – współrzędna osiowa, t – wiek biokatalizatora.

Stałe szybkości reakcji $k_R C_{E0}$ i dezaktywacji k_D opisuje równanie Arrheniusa. Pozostałe wielkości opisano w tab. 1. Globalny współczynnik efektywności η_G występujący w modelu (1) opisany jest równaniem

$$\eta_G = \frac{Bi[\tanh^{-1}(3\phi) - (3\phi)^{-1}]}{\phi[Bi - 1 + 3\phi \tanh^{-1}(3\phi)]} \quad (2)$$

i uwzględnia wpływ zarówno ZOD jak i WOD.

gdzie: $Bi = k_{mL} d_p / 6 D_{eff}$ – liczba *Biota*,
 $\phi = d_p / 6 (k_R C_{E0} / D_{eff})^{0.5}$ – moduł *Thielego*.

Gdy enzym ulega dezaktywacji współczynnik efektywności wzrasta [Palazzi i Converti, 2001]. Analizując zatem przebieg rozkładu H₂O₂ dla najniższej wartości globalnego współczynnika efektywności (η_G) odpowiadającej aktywności świeżego biokatalizatora oraz stałym kinetycznym dla reakcji i dezaktywacji wolnych od oporów dyfuzyjnych możliwe jest analityczne rozwiązanie sformułowanego układu równań (1). W tym celu konieczne jest wprowadzenie następującej transformacji: $\tau^* = \tau - z$, $z^* = z$ [Altomare i in., 1974]. Po jej zastosowaniu układ równań (1) przyjmuje postać

$$\frac{\partial \bar{C}_S}{\partial z^*} = -\eta_G \beta_1 \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_S(z^*=0, \tau^*) = 1 \quad (3a)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_E}{\partial \tau^*} = -\eta_G \beta_2 \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_E(z^*, \tau^*=0) = 1 \quad (3b)$$

Po podzieleniu stronami równ. (3a) i (3b) oraz stosowanych przekształceniach uzyskuje się

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^* \partial \tau^*} = -\eta_G \beta_1 \frac{\partial f}{\partial z^*} \frac{\partial f}{\partial \tau^*} \quad (4)$$

gdzie: $f(z^*, \tau^*)$ – funkcja spełniająca równania

$$\bar{C}_S = \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{\partial f}{\partial \tau^*} \quad \wedge \quad \bar{C}_E = \frac{\partial f}{\partial z^*} \quad (5)$$

Dokonując podstawienia $f(z^*, \tau^*) = (\eta_G \beta_1)^{-1} \ln[w(z^*, \tau^*)]$, rów. (4)

z warunkami brzegowymi można zapisać w postaci

$$\frac{\partial^2 w}{\partial z^* \partial \tau^*} = 0 \quad (6)$$

$$w(z^*, \tau^*=0) = \exp(\eta_G \beta_1 z^*) \quad w(z^*=0, \tau^*) = \exp(\eta_G \beta_2 \tau^*) \quad (7)$$

Po scałkowaniu równ. (6), z uwzględnieniem warunków brzegowych (7) uzyskuje się poszukiwane rozwiązanie [Altomare et al., 1974]

$$\bar{C}_S(z, \tau) = \frac{\exp[\eta_G \beta_2 (\tau - z)]}{\exp(\eta_G \beta_1 z) + \exp[\eta_G \beta_2 (\tau - z)] - 1} \quad (8)$$

$$\bar{C}_E(z, \tau) = \frac{\exp(\eta_G \beta_1 z)}{\exp(\eta_G \beta_1 z) + \exp[\eta_G \beta_2 (\tau - z)] - 1} \quad (9)$$

Wyniki i dyskusja

Obliczenia przeprowadzono dla parametrów kinetycznych i transportu masy wyznaczonych w reaktorze modelowym ze stałym złożem KTU, którego charakterystykę podano w tab. 1.

Rys. 1 i 2 przedstawiają rozkłady stężenia H₂O₂ $\bar{C}_S(z, \tau)$ i aktywności KTU $\bar{C}_E(z, \tau)$ w złożu bioreaktora.

Można zauważyć, że w przypadku równoległej dezaktywacji enzymu rozkład stężenia substratu w złożu biokatalizatora jest odbiciem zmian jego aktywności. Najwyższy stopień przemiany nadtlenu wodoru jest osiągany, gdy roztwór zasilający kontaktuje się ze świeżym biokatalizatorem ($\tau = 0$). W konsekwencji, niskie stężenie substratu sprawia, że szybkość dezaktywacji katalazy przebiega wolniej. Dodatkowo, jest ona tym wolniejsza im bardziej opory dyfuzyjne kontrolują reakcję rozkładu (niższa wartość η_G). Z drugiej strony, im bardziej przebieg procesu limitowany jest oporami dyfuzyjnymi, tym niższa wartość stopnia przemiany jest osiągana (Rys. 1).

Tab. 1. Charakterystyka reaktora modelowego i złoża biokatalizatora

Charakterystyka reaktora			
	Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Wysokość	H	m	$3,6 \cdot 10^{-1}$
Średnica wewnętrzna	D	m	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Pole przekroju	A_R	m^2	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Objętość całkowita	V	m^3	$18,1 \cdot 10^{-6}$
Charakterystyka złoża			
Średnica cząstki biokatalizatora	d_p	m	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Powierzchnia właściwa	a	m^{-1}	$83,2 \cdot 10^2$
Gęstość nasypowa	ρ_v	$kg\ m^{-3}$	$18,2 \cdot 10^2$
Całkowita masa biokatalizatora w reaktorze	W	kg	$33,0 \cdot 10^{-3}$
Całkowita objętość biokatalizatora	V_s	m^3	$12,7 \cdot 10^{-6}$
Objętość swobodna	V_w	m^3	$5,4 \cdot 10^{-6}$
Porowatość	ε	-	$3,0 \cdot 10^{-1}$

Tab. 2. Przeciętny stopień przemiany [%] na wylocie z reaktora jako funkcja natężenia przepływu Q i wieku biokatalizatora τ

$Q \cdot 10^8$, [$m^3\ s^{-1}$]	τ , [h]								
	8			16			24		
	8	16	24	8	16	24	8	16	24
	$T = 293\ [K]$			$T = 303\ [K]$			$T = 323\ [K]$		
125,0	46,75	32,18	23,20	38,67	21,55	14,73	17,76	9,42	6,65
83,3	62,04	46,02	34,12	54,67	31,89	21,78	26,26	13,69	9,52
41,7	86,33	75,88	62,79	84,91	60,79	42,53	51,23	26,29	17,94
25,0	96,05	92,61	86,32	96,85	87,29	68,60	81,82	43,00	29,08
16,7	98,96	98,12	96,47	99,45	97,74	90,99	98,28	63,85	43,00
8,3	99,95	99,92	99,87	99,99	99,97	99,89	99,99	99,65	84,41

Można zauważyć, że w rozważanym zakresie natężeń przepływu, ze wzrostem temperatury szybkość rozkładu H_2O_2 maleje. Dodatkowo, im dłużej enzym jest wykorzystywany, tym niższa jest jego aktywność, i w konsekwencji, niższy stopień przemiany jest osiągnięty. Jest to wynikiem wzrostu szybkości termicznej dezaktywacji katalazy. Należy jednak zauważyć, że po osiągnięciu określonej wartości Q^* ze wzrostem temperatury stopień przemiany rośnie. Zatem, istnieje pewna wartość Q^* , przy której wartość stopnia przemiany jest maksymalna lub największa w zakresie temperatur dopuszczalnych. Im starszy katalizator (τ), tym niższa wartość Q^* .

Wnioski

Ciągły proces rozkładu nadtlenu wodoru w obecności dezaktywującej się katalazy *Terminox Ultra* powinien przebiegać przy malejącym natężeniu Q roztworu zasilającego. Im niższa wartość Q tym wyższy stopień przemiany (niższa aktywność katalazy) jest osiągnięty. Zatem, dla niższych przepływów Q rekomendowana jest wymiana/regeneracja biokatalizatora jedynie w początkowej części reaktora, natomiast dla wyższych Q wzdłuż całej jego długości.

Prowadząc proces w reaktorze rurowym można wskazać taką wartość $Q = Q^*$, że dla $Q < Q^*$ ze wzrostem temperatury przeciętny stopień przemiany H_2O_2 wzrasta, natomiast dla $Q > Q^*$ maleje. Im wyższe stężenie nadtlenu wodoru w strumieniu zasilającym tym wyższa wartość Q^* . Zatem, istnieją natężenia strumienia zasilającego oraz jego temperatura, dla których uzyskiwany na wylocie z reaktora średni stopień przemiany jest maksymalny lub najwyższy.

LITERATURA

Altomare R. E., Kohler J., Greenfield P. F., Kittrell J. R., (1974). Deactivation of immobilized beef liver catalase by hydrogen peroxide. *Biotechnol. Bioeng.*, 16(12), 1659-1673. DOI: 10.1002/bit.260161208

Grubecki I., (2017). Prognozowanie przebiegu rozkładu H_2O_2 w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*. Cz. I. Ocena oporów dyfuzyjnych *Inż. Ap. Chem.*, 56(3), 74-75

Grubecki I., (2016a). Rozkład nadtlenu wodoru w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra*: Ocena kinetycznych parametrów biotransformacji. *Inż. Ap. Chem.*, 55(5), 180-181

Grubecki I., (2016b). Ocena zewnętrznych oporów dyfuzyjnych w procesie rozkładu H_2O_2 prowadzonym w bioreaktorze ze złożem stałym. *Inż. Ap. Chem.*, 55(4), 134-135

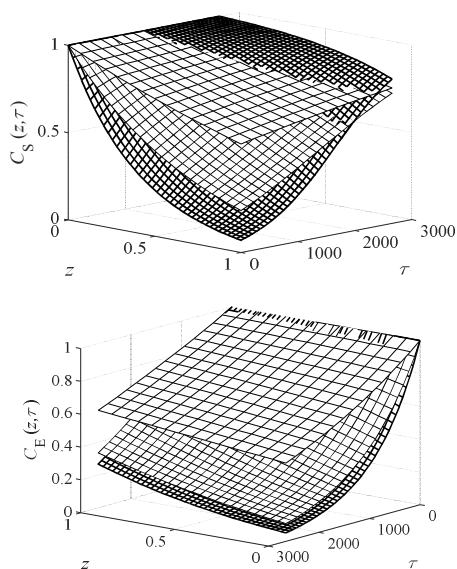
Illanes A., Wilson L., Vera C., (2013). *Problem solving in enzyme biocatalysis*. Chap.5. *Enzyme reactor design and operation under mass-transfer limitations*. J. Wiley, Chichester, United Kingdom, 181-202

Maria G., Crisan M., (2015). Evaluation of optimal operation alternatives of reactors used for d-glucose oxidation in a bi-enzymatic system with a complex deactivation kinetics. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, 10(1), 22-44. DOI: 10.1002/apj.1825

Palazzi E., Converti A., (2001). Evaluation of diffusional resistances in the process of glucose isomerization to fructose by immobilized glucose isomerase. *Enzyme Microb. Technol.*, 28(2-3), 246-252. DOI: 10.1016/S0141-0229(00)00323-9

Sendin J.-O.H., Otero-Muras I., Alonso A.A., Banga J.R., (2006). Improved optimization methods for the multiobjective design of bioprocesses. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(25), 8594-8603. DOI: 10.1021/ie0605433

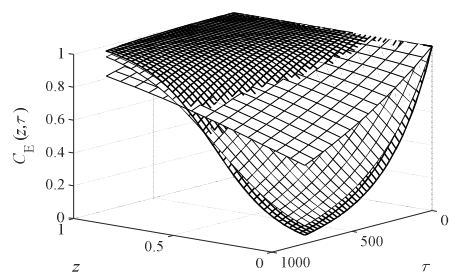
Vasudevan P.T., Weiland R.H., (1990). Deactivation of catalase by hydrogen peroxide. *Biotechnol. Bioeng.*, 36(8), 783-789. DOI: 10.1002/bit.260360805



Rys. 1. Rozkład a) stężenia nadtlenu wodoru, b) aktywności katalazy w złożu dla $Q = 83,3 \cdot 10^8\ m^3\ s^{-1}$, $C_{S,ln} = 5 \cdot 10^{-3}\ kmol\ m^{-3}$ i $\tau = 2650$ ($\eta_G = 0,3$ (pł. dolna), $\eta_G = 0,15$ (pł. środkowa), $\eta_G = 0,05$ (pł. górna)). Temperatura procesu 303 K

Z powyższego wynika, że najniższa aktywność KTU jest osiągnięta przy wlocie do reaktora. Im niższe stężenie H_2O_2 w roztworze zasilającym reaktor oraz im krótszy *wiek* biokatalizatora, tym wyższy przeciętny stopień przemiany na wylocie z reaktora jest uzyskiwany. Stopień przemiany, o którym mowa jest zdefiniowany za pomocą równania

$$\alpha_{m,x} = \frac{1}{\tau_f} \int_0^{\tau_f} [1 - \bar{C}_S(z, x)] dx \quad (5)$$



Rys. 2. Rozkład aktywności katalazy w złożu dla $Q = 25 \cdot 10^8\ m^3\ s^{-1}$, $C_{S,ln} = 5 \cdot 10^{-3}\ kmol\ m^{-3}$ i $\tau = 800$ ($\eta_G = 0,2$ (pł. dolna), $\eta_G = 0,15$ (pł. środkowa), $\eta_G = 0,05$ (pł. górna)). Temperatura procesu 303 K

W tab. 2 zamieszczono wartości przeciętnego stopnia przemiany H_2O_2 na wylocie z reaktora dla wybranych wartości przepływu Q i czasu wykorzystania biokatalizatora τ .