

## 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 $H_2O_2$ w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*. Cz. I. Ocena oporów dyfuzyjnych

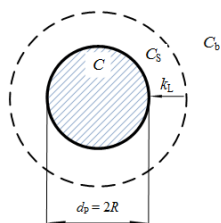
### Wprowadzenie

Nadtlenek wodoru jest powszechnie stosowany w przemyśle: włókienniczym-do bielienia tkanin, spożywczym-w zimnej pasteryzacji mleka, celulozowo-papierniczym, gdzie służy do odbarwiania i bielienia makulatury oraz mas celulozowych jak również w oczyszczaniu wody w wodociągach miejskich [Alptekin i in., 2009]. We wszystkich wspomnianych przypadkach konieczne jest usuwanie resztek  $H_2O_2$ . Najbardziej efektywną metodą jest zastosowanie katalazy [Eberhardt i in., 2004]. Jej użycie w formie natywnej wymaga dostosowania warunków operacyjnych ( $pH$ , temperatura) zapewniających większą stabilność enzymu. Niedogodności tej unika się dokonując immobilizacji katalazy [Grigorias, 2017], która nie tylko poprawia stabilność wytworzonego biokatalizatora, lecz również umożliwia jego zastosowanie w procesach ciągłych i łatwiejszą separację produktów reakcji. Stosując jednak immobilizowane enzymy należy spodziewać się występowania wewnętrznych i/lub zewnętrznych oporów dyfuzyjnych (WOD/ZOD) bez względu, która metoda immobilizacji jest stosowana. Zazwyczaj WOD związane z transportem masy do wnętrza cząstki biokatalizatora są etapem najwolniejszym, stąd ZOD zazwyczaj są pomijane. Założenie to nie zawsze jednak jest słuszne. Aby to ocenić wymagana jest dodatkowa analiza wprowadzająca globalny współczynnik efektywności uwzględniający zarówno zewnętrzne jak i wewnętrzne opory dyfuzyjne.

W niniejszej pracy dokonano oceny oporów dyfuzyjnych występujących w procesie rozkładu nadtlenku wodoru (RNW) przebiegającym w modelowym reaktorze rurowym ze stałym złożem immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra* (KTU). Oceny dokonano w oparciu o wcześniejszą analizę [Grubecki, 2016a], w której określono model zewnętrznego transportu masy oraz wartości stałych szybkości reakcji ( $k_R$ ) określone dla procesu wolnego od oporów dyfuzyjnych. Analizę przeprowadzono dla temperatur w zakresie od  $T_{\min} = 293$  K do  $T_{\max} = 323$  K oraz natężeń przepływu  $Q$  zmieniających się w granicach od  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  do  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

### Opory dyfuzyjne

#### Opory dyfuzyjne wewnątrz cząstki biokatalizatora (WOD)



Rys. 1. Graficzna ilustracja pojedynczej cząstki biokatalizatora:  $R$  – promień peletki,  $C$  – stężenie  $H_2O_2$  wewnątrz cząstki,  $C_s$  – stężenie  $H_2O_2$  w warstwie otaczającej cząstkę,  $C_b$  – stężenie  $H_2O_2$  w rdzeniu płynu

Matematyczny opis zjawisk zachodzących w stanie ustalonym w kulistym ziarnie biokatalizatora o średnicy  $d_p$  opisuje równanie

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\bar{C}}{dx} = 9\phi^2 (\bar{C} - \bar{C}_e) \quad (1)$$

wraz z warunkami brzegowymi

$$x=1: \quad \bar{C} = \bar{C}_s \quad (2a)$$

$$x=0: \quad d\bar{C}/dx = 0 \quad (2b)$$

gdzie:

$\bar{C}$ ,  $\bar{C}_e$  i  $\bar{C}_s$  – oznaczają odpowiednio bezwymiarowe stężenie substratu we wnętrzu biokatalizatora, stężenie równowagowe substratu względem jego zawartości w strumieniu zasilającym

oraz stężenie przy powierzchni cząstki,

$D_{\text{eff}}$  – efektywny współczynnik dyfuzji,

$d_p$  – średnica cząstki,

$x = r/R$  – bezwymiarowa odległość od środka peletki,

$\phi = (d_p/6) \times (k_R C_{E0}/D_{\text{eff}})^{0.5}$  – moduł *Thielego* świeżego biokatalizatora,

$k_R C_{E0}$  – maksymalna szybkość reakcji.

Rozwiązując równ. (1) z warunkami brzegowymi (2) uzyskuje się wyrażenie opisujące współczynnik efektywności cząstki biokatalizatora

$$\eta_{\text{IDR}} = \frac{v[C(x)]}{v(C_s)} = \phi^{-1} [\tanh^{-1}(3\phi) - (3\phi)^{-1}] \quad (3)$$

#### Zewnętrzne i wewnętrzne opory dyfuzyjne (ZOD i WOD)

Kombinowany efekt wewnętrznych i zewnętrznych oporów dyfuzyjnych (WOD i ZOD) uwzględnia się wprowadzając globalny współczynnik efektywności  $\eta_G$  [Illanes i in., 2014]

$$\eta_G = \frac{Bi [\tanh^{-1}(3\phi) - (3\phi)^{-1}]}{\phi [Bi - 1 + 3\phi \tanh^{-1}(3\phi)]} \quad (4)$$

gdzie: liczba *Biota*  $Bi = k_L d_p / 6D_{\text{eff}}$

Wartość  $\eta_G$  można wyznaczyć, po uwzględnieniu wyrażenia opisującego opór współczynnik  $k_L$  wnikania  $H_2O_2$  w warstwie filmu [Grubecki, 2016a]

$$k_L = 0.972 \frac{D_f^{2/3}}{d_p^{1-0.632}} \left( \frac{\rho}{\eta} \right)^{(0.632-1/3)} U_s^{0.632} \quad (5)$$

gdzie:  $\eta$ ,  $\rho$  – odpowiednio lepkość dynamiczna i gęstość cieczy.

Na podstawie równ. (3) i (4) można napisać

$$\eta_G = \frac{\eta_{\text{IDR}}}{1 + \Delta\eta} \quad (6)$$

gdzie:  $\Delta\eta$  określa względny błąd popełniony, gdy zamiast  $\eta_G$  zostanie użyty  $\eta_{\text{IDR}}$  i wynosi

$$\Delta\eta = Bi^{-1} [3\phi \tanh^{-1}(3\phi) - 1] \quad (7)$$

Wobec zależności [Palazzi i Converti, 2001]

$$Bi = Sh \frac{D_f}{D_{\text{eff}}} \quad \text{gdzie} \quad Sh = 1 + 0.3Re^{0.5} Sc \quad (8)$$

oraz relacji liczbowej  $1.25 \leq Bi_{\min} = D_f / D_{\text{eff}} \leq 5$  [Illanes i in., 2014], najniższa wartość  $\eta_{G,\min}$  wynosi

$$\eta_{G,\min} = \frac{\eta_{\text{IDR}}(T)}{1 + \Delta\eta_{\max}(T)} \quad (9)$$

i odpowiada największej wartości wprowadzonego błędu  $\Delta\eta_{\max}$  zawartego w zakresie

$$5^{-1} [3\phi \tanh^{-1}(3\phi) - 1] \leq \Delta\eta_{\max} \leq 1.25^{-1} [3\phi \tanh^{-1}(3\phi) - 1] \quad (10)$$

Duża wartość  $\Delta\eta_{\max}$  świadczy o znaczących oporach związanych z transportem masy przez warstwę cieczy otaczającą cząstkę biokatalizatora.

### Wyniki i ich analiza

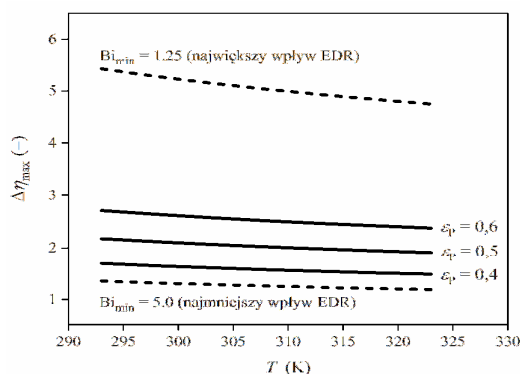
Obliczenia przeprowadzono dla parametrów kinetycznych procesu ( $k_R$ ) wolnego od oporów dyfuzyjnych [Grubecki, 2016b] oraz początkowej aktywności biokatalizatora. W takiej sytuacji wartość modułu *Thielego* ( $\phi$ ) przyjmuje wartość największą (Tab. 1), natomiast współ-

czynnik efektywności cząstki biokatalizatora ( $\eta_{IDR}$ ) wartość najniższą (od  $\eta_{IDR} = 0,336$  dla  $T_{min} = 293K$  do  $\eta_{IDR} = 0,370$  dla  $T_{max} = 323K$ ). Wartości te wraz z wartościami  $Bi$  zamieszczono w tab. 1.

Tab. 1. Wartości liczby Biota ( $Bi$ ) i modułu Thiele'go  $\phi$  obliczone przy różnych przepływach oraz dla  $T_{min}$  i  $T_{max}$  dla średnicy cząstki  $d_p = 5 \cdot 10^{-4}$  m.

$U_S \times 10^3$ m s <sup>-1</sup>	$T_{min} = 293K$		$T_{max} = 323K$	
	$Bi$	$\phi$	$Bi$	$\phi$
165,8	20,1	2,590	19,0	2,314
82,9	13,0		12,2	
49,7	9,38		8,86	
33,2	7,26		6,86	
16,6	4,68		4,43	
6,64	2,62		2,48	
3,32	1,69		1,60	

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że dla  $U_S \geq 5,0 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup> zewnętrzne opory dyfuzyjne mogą być pominięte ( $Bi \gg 1$ ), gdy proces przebiega w obecności biokatalizatora porowatego. Z kolei, gdy  $U_S < 5,0 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup> ZOD nie powinny być pomijane bez względu na rodzaj zastosowanego nośnika. Potwierdzają to również wartości  $\Delta\eta_{max}$  (równ. (10)) zilustrowane na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ temperatury na wartość  $\Delta\eta_{max}$ . Linie ciągłe odpowiadają wartościom  $\Delta\eta_{max}$  obliczonym dla procesu rozkładu  $H_2O_2$  przy różnych wartościach porowatości wewnętrznej biokatalizatora  $\epsilon_p$

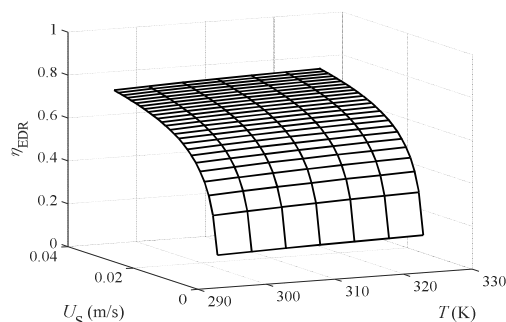
Dodatkowo w tab. 2 zamieszczono wartości współczynników efektywności  $\eta_{IDR}$  (równ. (3)) i  $\eta_G$  (równ. (4)) oraz minimalnej wartości  $\eta_{G,min}$  wyznaczonej na podstawie analizy przeprowadzonej w niniejszej pracy (równ. (9)).

Można zauważyć, że względne różnice pomiędzy  $\eta_{IDR}$  i  $\eta_G$  są znaczące. Świadczy to o istotnym wpływie ZOD, które nie powinny być pomijane. Należy zaznaczyć, że wpływ temperatury na uzyskane wartości  $\eta_{IDR}$  i  $\Delta\eta_{max}$  jest niewielki, przy czym  $\eta_{IDR}$  wzrasta natomiast  $\Delta\eta_{max}$  maleje.

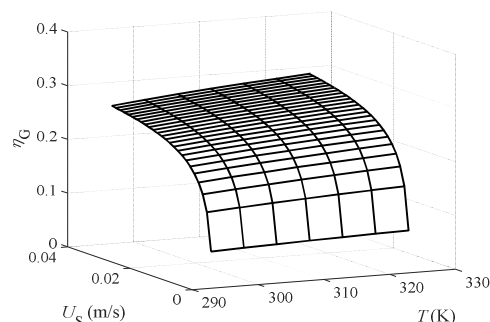
Tab. 2. Wpływ temperatury na wartości współczynników efektywności  $\eta_{IDR}$  i  $\eta_G$

$T, (K)$	$\eta_{IDR}$	$\eta_G$ wg równ. (4)		$\eta_{G,min}$ wg równ. (9)
		$U_S = 16,6 \cdot 10^{-3}$ m s <sup>-1</sup>	$U_S = 3,32 \cdot 10^{-3}$ m s <sup>-1</sup>	
293	0,336	0,1376	0,0673	0,0524
298	0,343	0,1417	0,0696	0,0536
303	0,349	0,1455	0,0717	0,0547
308	0,355	0,1490	0,0736	0,0558
313	0,360	0,1522	0,0753	0,0567
318	0,365	0,1552	0,0770	0,0576
323	0,370	0,1579	0,0785	0,0584

Graficzna interpretacja wartości współczynników efektywności  $\eta_G$  (równ. (4)) i  $\eta_{EDR}$  (równ. (5)) w analizowanym zakresie szybkości przepływu  $Q$  oraz temperatur  $T$  została przedstawiona odpowiednio na rys. (3) i (4) i potwierdza wyniki uzyskane po wprowadzeniu błędu względnego  $\Delta\eta_{max}$ .



Rys. 3. Współczynnik efektywności biokatalizatora jako funkcja prędkości przepływu i temperatury



Rys. 4. Globalny współczynnik efektywności biokatalizatora jako funkcja prędkości przepływu i temperatury

## Wnioski

Przeprowadzono analizę oporów dyfuzyjnych w procesie rozkładu  $H_2O_2$  przebiegającym w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra*. Na jej podstawie można sformułować następujące wnioski:

- zewnętrzne opory dyfuzyjne nie powinny być pomijane, gdy  $U_S < 5,0 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>;
- wartości liczbowe  $\Delta\eta_{max}$  są znaczące i uzasadniają wprowadzenie globalnego współczynnika efektywności, by właściwie ocenić wpływ oporów dyfuzyjnych na przebieg rozkładu  $H_2O_2$ ;
- przedstawiona analiza może okazać się przydatną przy doborze optymalnych warunków operacyjnych oraz przewidywaniu przebiegu procesu kontrolowanego oporami dyfuzyjnymi.

## LITERATURA

- Alptekin Ö., Tükel S. S., Yıldırım D., Alagöz D., (2009). Characterization and properties of catalase immobilized onto controlled pore glass and its application in batch and plug-flow type reactors. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 58(1-4), 124-131. DOI: 10.1016/j.molcatb.2008.12.004
- Eberhardt A. M., Pedroni V., Volpe M., Ferreira M. L., (2004). Immobilization of catalase from *Aspergillus niger* on inorganic and biopolymeric supports for  $H_2O_2$  decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47(3), 153-163. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.08.007
- Grigoras A. G., (2017). Catalase immobilization - A review. *Biochem. Eng. J.*, 117, Part B(0), 1-20. DOI: 10.1016/j.bej.2016.10.021
- Grubecki I., (2016a). Ocena zewnętrznych oporów dyfuzyjnych w procesie rozkładu  $H_2O_2$  prowadzonym w bioreaktorze ze złożem stałym. *Inż. Ap. Chem.*, 55(4), 134-135
- Grubecki I., (2016b). Rozkład nadtlenu wodoru w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra*: Ocena kinetycznych parametrów biotransformacji. *Inż. Ap. Chem.*, 55(5), 180-181
- Illanes A., Wilson L., Vera C., (2014). *Problem solving in enzyme biocatalysis*. Chap.3. *Enzyme kinetics in a heterogeneous system* J. Wiley, Chichester, United Kingdom, 87-140
- 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