

## Ireneusz GRUBECKI

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

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

## Ocena zewnętrznych oporów dyfuzyjnych w procesie rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prowadzonym w bioreaktorze ze złożem stałym

### Wstęp

Nadtlenek wodoru znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [Alptekin i in., 2009]. Największe jego ilości stosowane są w przemyśle celulozowo-papierniczym, gdzie służy do odbarwienia i bielenia makulatury, a także do delignifikacji i bielenia mas celulozowych. W przemyśle włókienniczym nadtlenek wodoru służy do bielenia większości włókien naturalnych i sztucznych. W przemyśle spożywczym i farmaceutycznym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pełni rolę środka bakteriobójczego. We wszystkich wspomnianych przypadkach niezbędne jest usunięcie nadmiaru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. W tym celu stosuje się katalazę, która (w porównaniu z metodami tradycyjnymi) obniża zużycie energii o 48%, koszty stosowanych środków chemicznych o 83%, zużycie wody o 50% oraz skraca czas trwania procesu o 33% [Eberhardt i in., 2004].

W zastosowaniach przemysłowych zazwyczaj stosuje się reaktory ze stałym złożem (bio)katalizatora ze względu na ich wysoką wydajność, niski koszt oraz prostą konstrukcję. Jednak w takim przypadku możliwe jest występowanie oporów dyfuzyjnych:

- 1) oporów dyfuzji zewnętrznej (EDR) występujących, gdy szybkość transportu substratu z ośrodka zewnętrznego do powierzchni biokatalizatora jest znacznie wolniejsza aniżeli szybkość reakcji,
- 2) oporów dyfuzji wewnętrznej (IDR), gdy dyfuzja substratu wewnątrz biokatalizatora jest wolniejsza w porównaniu z dyfuzją w rdzeniu fazy ciekłej.

Zazwyczaj penetracja substratu wewnątrz struktury biokatalizatora jest etapem najwolniejszym, co uzasadnia niekiedy marginalny charakter EDR. Takie podejście jest dość częste, ale nie zawsze zasadne, ponieważ EDR mogą być znaczące w przypadku bioreaktorów ze stałym złożem biokatalizatora wykorzystywanych w skali przemysłowej. Aby dokonać ilościowej analizy związanej z występowaniem EDR konieczne jest zapewnienie warunków, w których IDR nie występują.

Celem niniejszej pracy jest ilościowa ocena wpływu zewnętrznych oporów dyfuzyjnych występujących w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Terminox Ultra* immobilizowaną kowalencyjnie na powierzchni nieporowatych kulek szklanych. W efekcie uzyskano zależność definiującą czynnik *Colburna*  $J_D = 0,986Re^{-0,38}$ , na podstawie której można określić wartość współczynnika wnikania masy  $k_{mL}$  jako funkcję prędkości masowej  $G$  (liczby *Reynoldsa*  $Re$ ).

### Model zewnętrznego transportu masy

W reaktorze rurowym ze złożem nieporowatych kulek szklanych z immobilizowaną katalazą *Terminox Ultra*, w zakresie niskich stężeń, przebiega reakcja rozkładu nadtlenu wodoru. Zakładając tłokowy przepływ roztworu nadtlenu wodoru przez reaktor, po scałkowaniu równania bilansu materiałowego, uzyskuje się zależność opisującą pozorną stałą szybkości reakcji  $k_{PS}$  [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

$$k_{PS} = \frac{Q}{W} \ln \left( \frac{C_{S,In}}{C_{S,Out}} \right) \quad (1)$$

która jest związana ze stałą szybkości reakcji  $k_R$  [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ] i współcz. wnikania masy  $k_{mL}$  poniższą zależnością [Rovito i Kittrell, 1974]

$$k_{PS} = \frac{k_{mL} k_R a_m}{k_{mL} + k_R} \quad (2)$$

Równania (1) i (2) uzyskano w oparciu o założenie, że dezaktywacja katalazy nie zachodzi lub jest bardzo wolna. W powyższych równaniach  $C_{S,In}$ ,  $C_{S,Out}$  są stężeniami nadtlenu wodoru odpowiednio na wlocie [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] i wylocie [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] z reaktora,  $Q$  jest objętościowym natężeniem przepływu [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ],  $W$  jest ilością biokatalizatora [g], natomiast  $a_m$  jest powierzchnią właściwą wyrażoną w [ $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ].

Współczynnik wnikania masy ( $k_{mL}$ ) zależy od szybkości przepływu, średnicy reaktora oraz właściwości fizykochemicznych przepływającego

plynu. Większość korelacji oparta jest na zależności definiującej czynnik *Colburna* ( $J_D$ ) jako funkcję liczby *Reynoldsa* ( $Re = Gd_p/\eta$ ), liczby *Stantona* dla wymiany masy ( $St_D = k_{mL}\rho/G$ ) oraz liczby *Schmidta* ( $Sc = \eta/\rho D_i$ )

$$J_D = KRe^{-(1-n)} = St_D Sc^{2/3} \quad (3)$$

gdzie:  $\rho$ ,  $\eta$  i  $D_i$  oznaczają odpowiednio gęstość [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ], lepkość dynamiczną [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ] oraz współczynnik dyfuzji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ], natomiast  $G$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ] jest prędkością masową odniesioną do przekroju pustego reaktora. Wartości  $K$  i  $n$  są odniesione do różnych warunków operacyjnych, przy czym wartości  $n$  zmieniają się od 0,1 do 1,0 w zależności od charakterystyki przepływu.

Na podstawie równ. (3) uzyskuje zależność opisującą współczynnik wnikania masy  $k_{mL}$ .

$$k_{mL} = AG^n \quad \text{gdzie:} \quad A = \frac{K}{\rho} Sc^{-2/3} \left( \frac{d_p}{\eta} \right)^{n-1} \quad (4)$$

która uwzględniona w wyrażeniu (2), po stosowanych przekształceniach, prowadzi do korelacji pomiędzy stałą pozorną szybkości reakcji  $k_{PS}$  i prędkością masową  $G$

$$\frac{1}{k_{PS}} = \frac{1}{Aa_m} \left( \frac{1}{G^n} \right) + \left( \frac{1}{k_R a_m} \right) \quad (5)$$

Wynika stąd, że dla różnych wartości  $K$  i  $n$  zależność  $k_{PS}^{-1}$  vs.  $G^{-n}$  opisuje linię prostą o współczynniku kierunkowym  $1/(Aa_m)$  i punkcie przecięcia z osią rzędnych równym  $1/(k_R a_m)$ . Obliczona na tej podstawie wartość powierzchni właściwej  $a_m$  jest porównywana z obliczoną  $a_m = 6(1-\epsilon)/d_p \rho_U$  i w przypadku zgodności prowadzi do wartości parametrów  $K$  i  $n$  charakteryzujących badany układ.

Metoda prób i błędów może być pominięta, gdy znana jest stała szybkości reakcji ( $k_R$ ). W takim przypadku równ. (5) można przedstawić w postaci

$$\left( \frac{a_m}{k_{PS}} - \frac{1}{k_R} \right) = \left( \frac{1}{Re} \right)^n \left[ K^{-1} Sc^{2/3} \left( \frac{\rho d_p}{\eta} \right) \right] \quad (6)$$

która w układzie podwójnie logarytmicznym przedstawia linię prostą o współczynniku kierunkowym  $n$  i punkcie przecięcia z osią rzędnych równym  $\ln[K^{-1} Sc^{2/3} (\rho d_p \eta^{-1})]$ .

### Badania doświadczalne

#### Przygotowanie złoża biokatalizatora

Katalazę *Terminox Ultra* (E.C. 1.11.1.6. 50.000 U/g) poddano immobilizacji według metody opisanej przez Vasudevana i Weilandta [1990]. Aby wyeliminować wewnętrzne opory dyfuzyjne jako nośnika użyto nieporowatych kulek szklanych o średnicy (425-600)  $\mu\text{m}$  i gęstości wyciętej  $\rho_U = 1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (porowatość złoża  $\epsilon = 0,3$ ). Średnia wartość średnicy wyznaczona na podstawie analizy sitowej wynosi  $d_p = 0,0505 \text{ cm}$ .

#### Reaktor enzymatyczny ze złożem stałym

Reaktor testowy stanowiła pionowa rura o średnicy 0,8 cm i wysokości złoża zależnej od masy użytego biokatalizatora. Przepływ roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o stężeniu 85  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  przez reaktor odbywał się za pomocą pompy perystaltycznej i dodatkowo był kontrolowany rotametrem. Reaktor otoczony był płaszczem grzejnym, przez który cyrkulowała woda z termostatu utrzymując temperaturę na poziomie 30°C. Na obu końcach reaktor wyposażony był w siatkę ze stali nierdzewnej. Na dolnej siatce ułożona była warstwa biokatalizatora, górna zaś zapobiegała jego porywaniu przez przepływający strumień H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eksperyment polegał na pomiarze absorbancji (długość fali: 240 nm, molowy współczynnik absorbancji: 39,4  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) roztworu wyjściowego przy róż-

nych masach złoża  $W$  (od 0,5 g do 3,5 g) i przy różnych wartościach  $Q$  (od  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  do  $31 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Na podstawie równ. (1) określono wartości stałej szybkości reakcji  $k_{ps}$ .

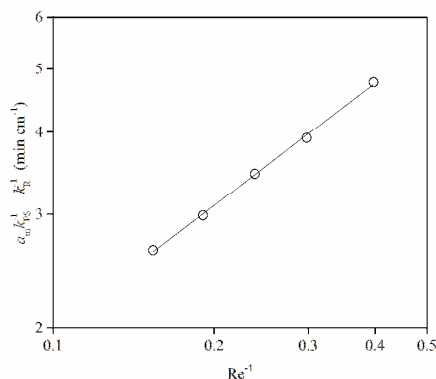
### Wyniki i dyskusja

W tab. 1 zamieszczono wartości pozornych stałych szybkości reakcji ( $k_{ps}$ ) w zależności od podstawowych wielkości hydrodynamicznych. W obliczeniach, ze względu na niskie stężenie roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , parametry fizykochemiczne przyjęto jak dla wody. Wyjątek stanowi współczynnik dyfuzji  $\text{H}_2\text{O}_2$  w wodzie, który w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  wynosi  $D_f = 5,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  [USP Technologies, 2016].

Tab. 1. Stałe pozorne szybkości reakcji rozkładu nadtlenu wodoru ( $k_{ps}$ ) przy różnych strumieniach objętościowych  $Q$

$Q$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$u$ [ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$G$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$Re$	$k_{ps}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ]
12	23,87	2,39	2,52	5,211
16	31,83	3,18	3,36	5,771
20	39,79	3,97	4,19	6,126
25	49,73	4,97	5,24	6,537
31	61,67	6,16	6,50	6,877

Wykorzystując wyznaczone wartości  $k_{ps}$  oraz posługując się metodą regresji liniowej (Rys. 1) względem równ. (6) wyznaczono wartości parametrów  $n$  i  $K$  uzyskując odpowiednio  $0,620 \pm 0,038$  i  $0,987 \pm 0,054$ .

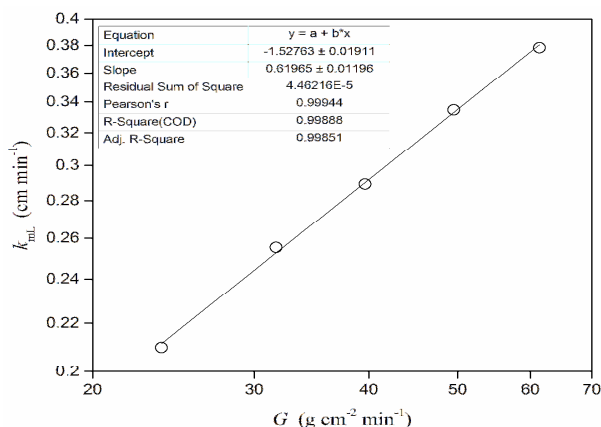


Rys. 1. Wykres  $a_m k_{ps}^{-1} - k_R^{-1}$  vs.  $Re^{-n}$  w układzie podwójnie logarymicznym dla ciągłego rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanej katalazy

Obliczone wartości współczynnika determinacji  $R^2 = 0,9989$  oraz sumy kwadratów odchyłań  $SSE = 2,374 \cdot 10^{-4} \text{ min} \cdot \text{cm}^{-1}$  i błędu średniokwadratowego  $RMSE = 8,895 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{0,5} \text{ cm}^{-0,5}$  świadczą o doskonałej zgodności proponowanego modelu z danymi eksperymentalnymi opartymi na wartościach stałych pozornych szybkości reakcji  $k_{ps}$ . Wartość stałej szybkości reakcji w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ , wyznaczona na podstawie pracy Altomare i in. [1974] wynosi  $k_{Ram} = 11,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Wartość stałej  $A$  obliczona wg równ. (4) wynosi  $2,967 \cdot 10^{-2} \text{ g}^{-0,62} \text{ cm}^{2,24} \text{ min}^{-0,38}$ .

Poprawność oszacowanych stałych  $K$  i  $n$  można również potwierdzić stosując ponownie metodę regresji liniowej względem zależności  $k_{ps}^{-1}$  vs.  $G^{-n}$  (równ. (5)). Z nachylenia linii prostej wynika wartość powierzchni właściwej  $a_m = 45,38 \pm 2,78 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , natomiast z punktu przecięcia prostej z osią rzędnych wartość stałej szybkości reakcji  $k_{Ram} = 11,48 \pm 0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Parametry statystyczne dokonanej regresji wynoszą  $R^2 = 0,9987$ ,  $SSE = 1,661 \cdot 10^{-6} \text{ min} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $RMSE = 7,442 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{0,5} \text{ cm}^{-0,5}$  i potwierdzają doskonałą zgodność równ. (5) z danymi eksperymentalnymi.

Dodatkowo wykreślając w układzie podwójnie logarymicznym (Rys. (2)) zależność  $k_{mL}$  vs.  $G$  otrzymuje się wartości  $A$  i  $n$  identyczne jak te uzyskane na podstawie korelacji (6). Raport statystyczny dołączono do wykresu na rys. 2. Mając dane wartości współczynników wnikańia masy ( $k_{mL}$ ), na podstawie równ. (2) można oszacować procentowy udział szybkości reakcji oraz szybkości zewnętrznego transportu masy jak również współczynnik efektywności biokatalizatora  $\eta_{\text{effect}}$  (Tab. 2).



Rys. 2. Wykres zależności  $k_{mL}$  vs.  $G$  w układzie podwójnie logarymicznym

Analizując wyniki obliczeń zawarte w tab. 2 można stwierdzić, że zarówno zewnętrzne opory dyfuzyjne jak i szybkość rozkładu nadtlenu wodoru mają znaczący udział w przebiegu procesu ( $k_{ps}$ ). Przy niższych prędkościach przepływu ( $Q = 12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) nieznacznie dominuje zewnętrzny transport masy z udziałem około 54,4%. Przy wyższych natężeniach przepływu ( $Q = 31 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) udział transportu masy maleje i wynosi 39,8%.

Tab. 2 Wpływ zewnętrznego transportu masy ( $k_{mL} a_m$ ) i szybkości rozkładu nadtlenu wodoru ( $k_{Ram}$ ) na pozorną stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu ( $k_{ps}$ )

$Q$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$k_{mL}$ [ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$(k_{mL} a_m)^{-1}$ [ $\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	Udział procentowy $k_{mL} a_m$	$\eta_{\text{effect}}$
12	0,2098	0,1043	54,36	0,456
16	0,2553	0,0857	49,45	0,505
20	0,2893	0,0756	46,34	0,536
25	0,3347	0,0654	42,74	0,573
31	0,3784	0,0578	39,77	0,602

### Wnioski

Pozorna stała szybkości reakcji ( $k_{ps}$ ) wzrasta ze wzrostem objętościowego natężenia przepływu ( $Q$ ) roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Jest to wynikiem redukcji grubości warstwy filmu przy wyższych wartościach  $Q$ .

Wpływ oporów dyfuzji zewnętrznej jest szczególnie znaczący przy niskich natężeniach przepływu i nie powinien być pomijany przy projektowaniu reaktora ze stałym złożem immobilizowanej katalazy do prowadzenia rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Model zewnętrznego transportu masy o postaci  $J_D = 0,987 Re^{-0,38}$  właściwie przewidyuje dane eksperymentalne podczas laminarnego przepływu roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### LITERATURA

- Alptekin Ö., Tükel S.S., Yildirim D., Alagöz D., (2009). Characterization and properties of catalase immobilized pore glass and its application in batch and plug-flow type reactors. *J Mol. Catal. B-Enzym*, 58, 124-131. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2011.09.002
- Altomare R.E., Kohler J., Greenfield P.F., Kittrell F.R., (1974). Deactivation of immobilized beef liver catalase by hydrogen peroxide. *Biotechnol. Bioeng.* 16, 1659-1673. DOI: 10.1002/bit.260161208
- Eberhardt A.M., Pedroni V., Volpe M., Ferreira M.L., (2004). Immobilization of catalase from *Aspergillus niger* on inorganic and biopolymeric supports for  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47, 153-163. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.08.007
- Rovito B.J., Kittrell J.R., (1973). Film and pore diffusion studies with immobilized glucose oxidase. *Biotechnol. Bioeng.*, 15, 143-161. DOI: 10.1002/bit.260150111
- USP Technologies, (2016). *Coefficient of  $\text{H}_2\text{O}_2$  Diffusion* (07.2016) <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/physical-properties/default.aspx?pid=21&name=Coefficient-of-Diffusion>
- Vasudevan P.T., Weiland R.H., (1990). Deactivation of Catalase by Hydrogen Peroxide. *Biotechnol. Bioeng.*, 36, 783-789. DOI: 10.1002/bit.260360805