

GRZEGORZ BURZYŃSKI  
JOANNA SULEJ-CHOJNACKA  
KRZYSZTOF ALEJSKI  
KRYSTYNA PROCHASKA

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

# Modelowanie procesu hydrolizy preparatów skrobiowych w cyrkulacyjnym reaktorze membranowym

## Wprowadzenie

Skrobie modyfikowane chemicznie dzięki obecności różnorodnych grup funkcyjnych wykazują zdolność stabilizowania układów emulsyjnych. Aktywność powierzchniowa preparatów skrobiowych może być dodatkowo podwyższona w procesie hydrolizy. Zastosowanie recykulacyjnego reaktora membranowego z zewnętrznym modułem ultrafiltracyjnym do hydrolizy enzymatycznej otwiera możliwość opracowania efektywnej technologii otrzymywania produktów skrobiowych o potencjalnie szerokim zastosowaniu w produkcji żywności.

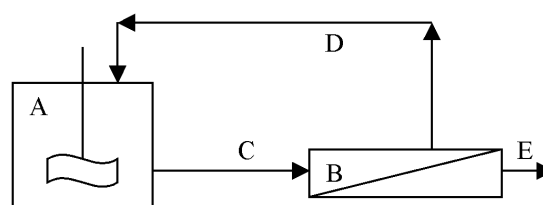
Hydroliza enzymatyczna realizowana w reaktorze membranowym może być procesem ciągłym w odróżnieniu od klasycznych procesów okresowych, prowadzonych w reaktorach zbiornikowych. Stosowanie reaktora membranowego umożliwia skrócenie czasu hydrolizy, a ponadto pozwala uzyskać produkt wolny od enzymu oraz niezhydrolizowanych pochodnych, niewymagający dalszego oczyszczania. Z drugiej strony moduł membranowy zastosowany do separacji produktu z mieszaniny reakcyjnej pozwala na odzysk enzymu umożliwiając jego powtórne wykorzystanie, a tym samym obniżenie kosztów procesu.

Celem prowadzonych badań jest kompleksowy opis procesu hydrolizy enzymatycznej preparatów skrobiowych w recykulacyjnym reaktorze membranowym oraz opracowanie modelu matematycznego procesu z uwzględnieniem pracy układu w warunkach nieustalonych ze zmienną charakterystyką reologiczną mediów oraz oporów transportu masy w fazie zasilającej i w membranie.

W niniejszej pracy przedstawiono próbę jakościowego ujęcia problemu hydrolizy preparatów skrobiowych, jak również separacji produktów reakcji o szerokiej dystrybucji mas cząsteczkowych na ultrafiltracyjnym module membranowym. Podjęto próbę przedstawienia zmiany rozkładu frakcji w czasie w wyniku przebiegu reakcji jak i prowadzonej separacji.

## Opis procesu

Schemat modelowanej instalacji przedstawiono na rys. 1. Proces hydrolizy odbywa się w reaktorze przepływowym. Po określonym czasie mieszanina reakcyjna wypływa z reaktora rurociągiem – 1 i poprzez moduł separacyjny (ultrafiltracyjna membrana, *cut-off* 15kDa) rurociągiem – 2 wraca do reaktora. Przez określony czas mieszanina krąży w układzie bez separacji. Następnie otwierany jest zawór i rozpoczyna się filtracja. Permeat jest odbierany, natomiast retentat wraca do



Rys. 1. Schemat modelowanej instalacji; A – reaktor, B – ultrafiltracyjny moduł separacyjny, C – rurociąg 1 (nadawa), D – rurociąg 2 (retentat), E – odbiór permeatu.

reaktora. W wyniku ciągłego odbioru permeatu objętość w reaktorze ulega stałemu zmniejszeniu.

## Opis modelu

Przebieg reakcji hydrolizy biopolimerów jest bardzo złożony. Przyczyną tego jest struktura samego biopolimeru, różnorodność substratu (masa cząsteczkowa amylozy waha się w granicach 150 000–600 000) jak również charakter procesu. Zhydrolizowana cząsteczka skrobi najczęściej rozpada się na dwie, różne części, które z kolei same mogą być substratami. W pracy wykorzystano iteracyjny model hydrolizy biopolimerów zaproponowany przez *Wojciechowskiego* i in. [1]. Model opiera się na losowym wyborze cząsteczki, ulegającej hydrolizie. Również losowo, generowane jest wiązanie atakowane przez enzym. W rezultacie powstają dwie mniejsze cząsteczki, a liczba cząsteczek wzrasta o jeden. W prezentowanej pracy mieszaninę reakcyjną rozpatrywano jako ciąg frakcji, których skład ulega zmianie w czasie. Zawartość poszczególnych frakcji była normalizowana w stosunku do ilości początkowej enzymu.

W modelowaniu separacji uwzględniano rozkład logarytmiczno-normalny promieni porów membrany [2], w oparciu o który wyznaczano prędkość przepływu permeatu oraz współczynniki retencji dla każdej frakcji. Przybliżone promienie cząsteczek wyznaczano w oparciu o równanie *Stokesa-Einsteina*:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (1)$$

gdzie:

$r$  – promień cząsteczki, [m],  
 $k$  – stała Boltzmanna [J/K],  
 $T$  – temperatura [K],

$h$  – lepkość [Pa · s],  
 $D$  – współczynnik dyfuzji [m<sup>2</sup>/s].

Uwzględniono również zjawisko polaryzacji stężeniowej dla każdej frakcji zgodnie z równaniem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Jv \frac{\partial C}{\partial r} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (2)$$

gdzie:

$C$  – stężenie [mol/m<sup>3</sup>],  
 $t$  – czas [s],  
 $Jv$  – prędkość wypływu permeatu [m · s],  
 $r$  – odległość [m].

W celu rozwiązania równania (2) konieczne jest wprowadzenie warunku początkowego oraz dwóch warunków brzegowych:

- dla  $t = 0$ ,  $C = 0$  w całym module,
- dla  $r = 0$  stężenie równe jest stężeniu na wyjściu z reaktora dla danej frakcji,
- dla  $r = Rm$  (ściana membrany) obowiązuje warunek polaryzacji stężeniowej:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{Jv}{D} (Cm - Cp) \quad (3)$$

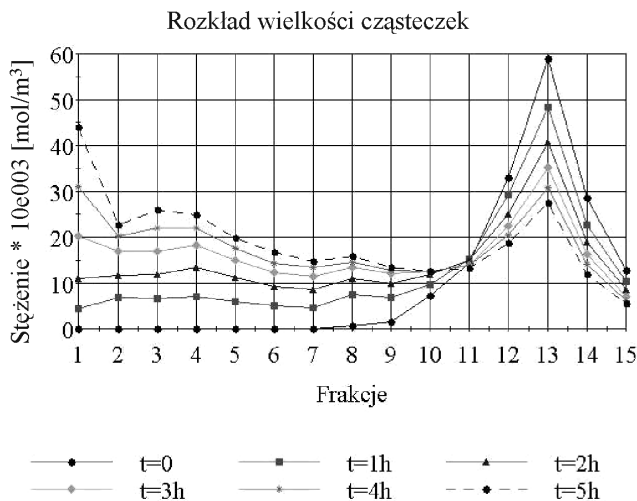
gdzie:

$Cp$  – stężenie permeatu,  
 $Cm$  – stężenie na ścianie membrany.

Równania modelu matematycznego procesu rozwiązywano w sposób numeryczny. Do rozwiązania równań separacji na module membranowym stosowano metodę różnic wstecznych. Obliczenia wykonywano stosując program gPROMS (*PSEnterprise Ltd*).

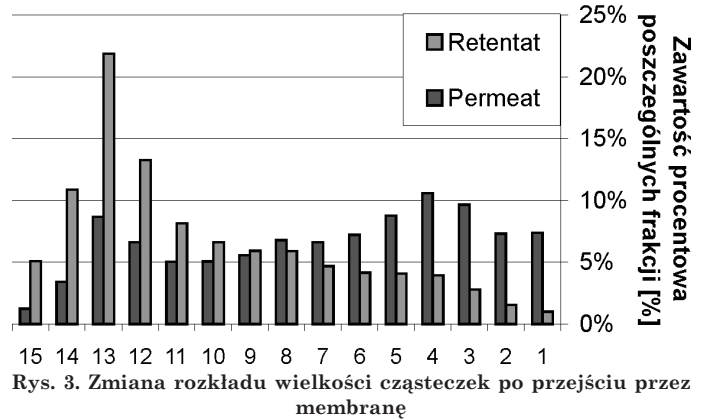
### Wyniki i wnioski

Rys. 2 przedstawia zmianę rozkładu wielkości cząsteczek w czasie trwania reakcji. W miarę upływu czasu zmniejsza się ilość frakcji zawierających cząsteczki o wyższych masach



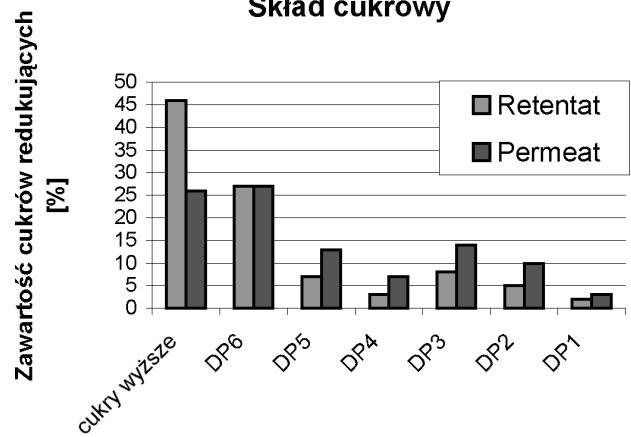
Rys. 2. Zmiana rozkładu wielkości cząsteczek w czasie (kolejne frakcje odpowiadają ciężarom cząsteczkowym zmieniającym się o 23 000)

### Skład cukrowy poszczególnych frakcji



Rys. 3. Zmiana rozkładu wielkości cząsteczek po przejściu przez membranę

### Skład cukrowy



Rys. 4. Skład cukrowy retentatu i permeatu w wyniku enzymatycznej hydrolizy skrobi

natomiast zwiększa się ilość frakcji zawierających cząsteczki o mniejszych masach.

Rys. 3 przedstawia porównanie rozkładu frakcji w retencie i permeacie, a rys. 4 wyniki badań eksperymentalnych hydrolizy preparatów skrobiowych [3]. Ze względu na trudności analityczne skład uzyskanych produktów określany był poprzez określenie zawartości oligocukrów (DP) o określonej długości. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zaprezentowany sposób modelowania procesu prowadzi do rezultatów jakościowo zgodnych z badaniami eksperymentalnymi. Szczegółowa ocena ilościowa obliczeń możliwa będzie po uzyskaniu wyników badań eksperymentalnych obejmujących analizę frakcji zawierających wyższe oligocukry.

### LITERATURA

1. P.M. Wojciechowski: *Biotechnology & Bioengineering*, 75, 5 (2001).
2. W. Richard Bowen: *Chem. Ing. Science* 57, 1393 (2002).
3. E. Konował, J. Sulej-Chojnacka, G. Lewandowicz, K. Prochaska: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, Gliwice 2008, ISBN 978-83-89293-69-5, vol. 49, s 97-105.

*Praca wykonana w ramach tematu 32/267/09-DS.*