

Ireneusz GRUBECKI, Marek WÓJCIK

e-mail: igrubeck@utp.edu.pl

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

Optymalne sterowanie temperaturą w procesie rozkładu H_2O_2 przez katalazę z *Aspergillus niger*

Wstęp

Katalaza znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym, spożywczym i celulozowo-papierniczym do rozkładu nadmiaru nadtlenu wodoru [Yooni in., 2007]. Proces ten zazwyczaj prowadzony jest w warunkach izotermicznych. Jednak taki sposób jego prowadzenia związany jest ze zbyt długim czasem trwania procesu lub zużyciem znaczących ilości enzymu na jednostkę masy przetwarzanego substratu, co prowadzi z kolei do wzrostu kosztów eksploatacyjnych [Safarik i in., 2008]. Z tego względu wzrasta zainteresowanie doborem takiego sterowania temperaturą (w przypadku reaktorów okresowych) lub prędkością przepływu (w przypadku reaktorów przepływowych), które w danych warunkach procesowych maksymalizuje stopień przemiany lub minimalizuje czas niezbędny do jego uzyskania [Logist i in., 2009].

Zatem w niniejszej pracy, dla procesu rozkładu nadtlenu wodoru prowadzonego w sposób okresowy w obecności natywnej katalazy *Aspergillus niger*, określono optymalne profile temperatury (OPT) zapewniające najkrótszy czas jego przebiegu. W analizie dodatkowo uwzględniono wpływ początkowych i końcowych wartości stężeń enzymu i substratu.

Model matematyczny i jego rozwiązanie

Rozpatrzono reakcję rozkładu nadtlenu wodoru przez natywną katalazę *Aspergillus niger*, prowadzoną w reaktorze okresowym z idealnym wymieszaniem przy stężeniu substratu mniejszych od $0,02 \text{ kmol/m}^3$. Przy takich założeniach model matematyczny procesu, po wprowadzeniu bezwymiarowych zmiennych stanu $\bar{C}_i = C_i/C_{i0}$ ($i = E, S$), przedstawia się następująco [Milek, 2011]:

$$-\frac{d\bar{C}_S}{dt} = k_R^* \bar{C}_E \bar{C}_S \quad (1a)$$

$$\bar{C}_S(t=0) = 1, \quad \bar{C}_S(t=t_f) = \bar{C}_{Sf}$$

$$-\frac{d\bar{C}_E}{dt} = k_D^* \bar{C}_E \bar{C}_S \quad (1b)$$

$$\bar{C}_E(t=0) = 1, \quad \bar{C}_E(t=t_f) = \bar{C}_{Ef}$$

Wpływ temperatury na stałe szybkości reakcji k_R ($k_R^* = k_R C_{E0}$) i dezaktywacji k_D ($k_D^* = k_D C_{S0}$) opisuje równanie Arrheniusa.

Aby osiągnąć zamierzony cel rozpatrzono proces prowadzony w warunkach izotermicznych oraz przy optymalnym profilu temperatury, gwarantującym maksymalny stopień przemiany $\alpha_f = 1 - \bar{C}_{Sf}$ lub minimalny czas $t_{f,opt}$ niezbędny do jego uzyskania. Z matematycznego punktu widzenia przytoczone warianty rozwiązań optymalnych są równoważne.

Proces izotermiczny

Analizując warunki izotermiczne problem polega na znalezieniu temperatury reakcji T_{isot} , zapewniającej osiągnięcie zadanych wartości końcowych stężenia substratu \bar{C}_{Sf} i enzymu \bar{C}_{Ef} , oraz czasu jej trwania $t_{f,isot}$. Aby zrealizować wspomniane zadanie należy wyeliminować czas z układu równań (1a) i (1b). W tym celu podzielono stronami równania stanu, a następnie scałkowano uzyskane równanie w granicach zdefiniowanych wspomnianymi warunkami początkowymi i końcowymi, równ. (1). Po stosownych przekształceniach otrzymano

$$T_{isot} = \left\{ \frac{R}{(E_D - E_R)} \ln \left[k_{DS} \frac{(1 - \bar{C}_{Sf})}{(1 - \bar{C}_{Ef})} \right] \right\}^{-1} \quad (2)$$

Uwzględnienie powyższego związku w równ. (1b) prowadzi wprost do wyrażenia opisującego poszukiwany czas procesu izotermicznego

$$t_{f,isot} = k_{D0}^{-1} (k_{DS})^{E/(E-1)} \frac{(1 - \bar{C}_{Ef})}{\bar{C}_{Ef}} \quad (3a)$$

dla $\bar{C}_{Ef} = \bar{C}_{Sf}$

$$t_{f,isot} = k_{D0}^{-1} \left[k_{DS} \frac{(1 - \bar{C}_{Sf})}{(1 - \bar{C}_{Ef})^{1/E}} \right]^{E/(E-1)} \frac{\ln(\bar{C}_{Ef}/\bar{C}_{Sf})}{(\bar{C}_{Ef} - \bar{C}_{Sf})} \quad (3b)$$

dla $\bar{C}_{Ef} \neq \bar{C}_{Sf}$.

W powyższych równaniach $E = E_D/E_R$.

Proces prowadzony przy optymalnym profilu temperatury

Analizując proces optymalny sformułowano problem optymalizacyjny polegający na znalezieniu profilu temperatury $T_{opt}(t)$, który przy danych wartościach początkowych stężeniu substratu $\bar{C}_S(t=0) = 1$ i aktywności katalizatora $\bar{C}_E(t=0) = 1$ oraz zadanych odpowiednio wartościach końcowych tych zmiennych stanu \bar{C}_{Sf} i minimalizuje czas reakcji $t_{f,opt}$.

Aby rozwiązać sformułowany powyżej problem zastosowano procedurę opartą na rachunku wariacyjnym i opisaną w pracy [Grubecki i Wójcik, 2001]. Eliminując temperaturę T z równań stanu (1a) i (1b) oraz uwzględniając otrzymany związek w zależności (1a), uzyskuje się równanie różniczkowe, które scałkowane daje minimalizowaną funkcję celu

$$t_f = C_{S0} \left[\frac{k_{D0}}{(k_{R0} C_{E0})^E} \right]^{1/(E-1)} \int_{\bar{C}_{Sf}}^1 \left[(\bar{C}_S)^E (\bar{C}_E)^{(E-1)} \left(\frac{d\bar{C}_E}{d\bar{C}_S} \right)^{-1/(E-1)} \right] d\bar{C}_S \quad (4)$$

Zastosowanie warunku koniecznego istnienia ekstremum względem powyższego funkcjonału – równanie Eulera–Lagrange'a – daje równanie różniczkowe rzędu drugiego, które wraz z warunkami początkowym i końcowym przyjmuje postać

$$\frac{d^2 \bar{C}_E}{d\bar{C}_A^2} + \frac{(E-1)}{\bar{C}_E} \left(\frac{d\bar{C}_E}{d\bar{C}_A} \right)^2 + \frac{(E-1)}{E} (\bar{C}_A)^{-1} \frac{d\bar{C}_E}{d\bar{C}_A} = 0 \quad (5)$$

$$\bar{C}_E(\bar{C}_A = 1) = 1, \quad \bar{C}_E(\bar{C}_A = \bar{C}_{Af}) = \bar{C}_{Ef} \quad (6)$$

Ekstremalę $\bar{C}_E = \bar{C}_{E,stat}(\bar{C}_S)$, będącą rozwiązaniem równania (5), poszukuje się metodą przewidywań, która prowadzi do następującego związku:

$$\bar{C}_{E,stat}(\bar{C}_S) = \left[1 - (1 - \bar{C}_{Ef}) \frac{\ln(\bar{C}_S)}{\ln(\bar{C}_{Sf})} \right]^{1/E} \quad (7)$$

Ostatnia zależność jest podstawą do uzyskania wyrażenia opisującego stacjonarny profil temperatury $T_{stat}(t)$

$$T_{stat} = \left\langle \frac{R}{E_D} \ln \left[\left[\frac{E}{C_{S0}} k_{DS} \frac{\ln(1/\bar{C}_{Sf})}{[1 - (\bar{C}_{Ef})^E]} \right]^{E/(E-1)} \right] \right\rangle^{-1} \quad (8)$$

z początkową temperaturą

$$T_{0,stat} = \left\langle \frac{R}{E_D} \ln \left[\left[\frac{E}{C_{S0}} k_{DS} \frac{\ln(1/\bar{C}_{Sf})}{[1 - (\bar{C}_{Ef})^E]} \right]^{E/(E-1)} \right] \right\rangle^{-1} \quad (9)$$

oraz końcową

$$T_{f,stat} = \left\langle \frac{R}{E_D} \ln \left\{ \left[\frac{E}{C_{S0}} k_{DS} \frac{(\bar{C}_{Ef})^{E-1}}{[1 - (\bar{C}_{Ef})^E]} \ln \left(\frac{1}{\bar{C}_{Sf}} \right) \right]^{\frac{E}{(E-1)}} \right\} \right\rangle^{-1} \quad (10)$$

a także minimalny czas trwania procesu $t_{f,stat}$

$$t_{f,stat} = \left[E^{(E+1)/E} \frac{(k_{D0} C_{S0})^{1/E}}{k_{R0} C_{E0}} \frac{1 - (\bar{C}_{Sf}^{1/E})}{(1 - \bar{C}_{Ef}^{1/E})} \right]^{\frac{E}{(E-1)}} \quad (11)$$

Analiza wyników

Równania (8)–(11) odnoszą się do stacjonarnego procesu optymalnego bez ograniczeń temperaturowych. W rzeczywistości jednak konieczne jest uwzględnienie granicznych wartości temperatur T_{min} i T_{max} , poniżej i powyżej których odpowiednio profil stacjonarny nie może przebiegać. W takim przypadku ekstremalny profil temperatury może składać się z jednej (najczęściej $T = T_{max}$) lub dwu odcinków izotermicznych $T = T_{min}$, $T = T_{max}$ oraz zawartego pomiędzy nimi odcinka stacjonarnego $T_{stat}(t)$.

Nieco dokładniejsza analiza wykazała [Grubecki, 2010], że na strukturę optymalnego profilu temperatury wywierają wpływ początkowa $T_{0,stat}$ i końcowa $T_{f,stat}$ temperatura profilu stacjonarnego, poziom temperatur dopuszczalnych $T = T_{min}$, $T = T_{max}$ oraz temperatura procesu izotermicznego T_{isot} gwarantująca osiągnięcie zadanych wartości końcowych \bar{C}_{Ef} i \bar{C}_{Sf} . Biorąc powyższe pod uwagę stwierdza się, że

- jeżeli $T_{min} \leq T_{0,stat}$ i $T_{max} \geq T_{f,stat}$, to optymalny profil temperatury jest profilem w całości stacjonarnym, opisanym równ. (8). Niespełnienie jednego z warunków aktywuje odpowiadające mu ograniczenie,
- gdy temperatury dopuszczalne podlegają relacjom

$$T_{isot} < T_{max} < T_{f,stat}$$

$$T_{0,stat} < T_{min} < T_{isot}$$

- wówczas w procesie optymalnym występuje kolejno po sobie następujące: część izotermiczna na poziomie $T = T_{min}$, część stacjonarna $T_{stat}(t)$ i część izotermiczna na poziomie $T = T_{max}$,
- jeżeli zaś $T_{max} \leq T_{isot}$ lub $T_{min} \geq T_{isot}$ to optymalną polityką jest polityką ściśle izotermiczna.
- Przeprowadzona analiza pozwala zatem przejść do najistotniejszych części niniejszych rozważań, a mianowicie do określenia optymalnych profili temperatury dla procesu rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Aspergillus niger*. W celu ich określenia użyto danych eksperymentalnych uzyskanych w wyniku badań nad analizowanym procesem i zamieszczonych w tab. 1 [Milek, 2011].

Jak wykazały wcześniejsze badania [Milek, 2011] wysokie wartości ilorazu energii aktywacji $E = E_D/E_R$ oraz niskie aktywności końcowe \bar{C}_{Ef} powodują gwałtowny wzrost temperatury w końcowej fazie procesu, co uzasadnia konieczność zastosowania przynajmniej górnego ograniczenia temperaturowego.

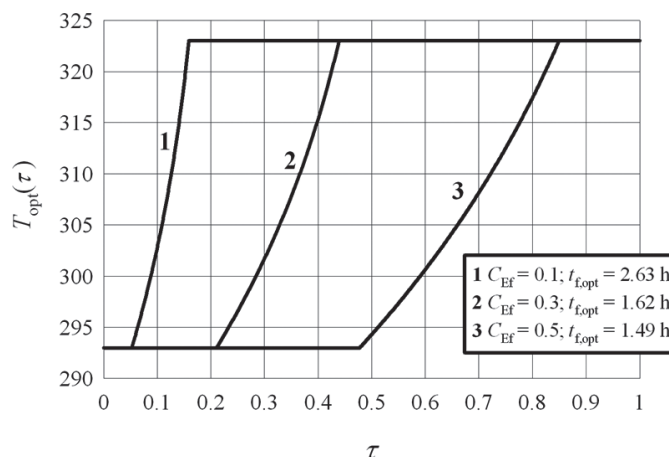
Wobec wartości zamieszczonych w tab. 1 ($E = 3,87$), w obliczeniach przyjęto typowy dla katalazy zakres temperatur z dolną i górną temperaturą dopuszczalną wynoszącymi odpowiednio $T_{min} = 293$ K i $T_{max} = 323$ K. Wyznaczone ekstremalne profile temperatury przedstawiono na rys. 1 oraz 3–5.

Tab. 1. Parametry użyte w obliczeniach

Parametr	Wartość
C_{S0}	0,008–0,012 kmol·m ⁻³
E_R	11590 J·mol ⁻¹
E_D	44822 J·mol ⁻¹
$k_{R0}C_{E0}$	1,11·10 ³ h ⁻¹
k_{D0}	8,09·10 ⁹ m ³ ·kmol ⁻¹ ·h ⁻¹

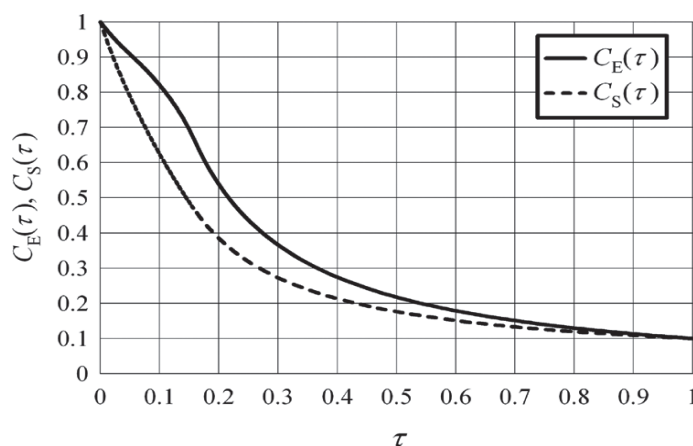
Na początku optymalnego procesu rozkładu nadtlenu wodoru przez natywną katalazę *Aspergillus niger* korzystne jest stosowanie możliwie niskich temperatur T_{min} , faworyzujących rozkład nadtlenu wodoru o około 40% oraz spadek aktywności o około 20%.

W dalszej części procesu powinno się stosować stacjonarny, monotonicznie rosnący odcinek temperatury $T_{stat}(t)$, wzdłuż którego następuje dalszy wzrost stopnia konwersji do wartości około 60% oraz spadek ak-



Rys. 1. Wpływ końcowego stężenia katalazy na optymalny profil temperatury dla $C_{S0} = 0,01$ kmol·m⁻³ oraz $C_{Sf} = 0,1$

tywności katalazy o dalsze 25%. W końcowej fazie procesu wskazane jest utrzymanie możliwie wysokiej wartości temperatury, która bardziej sprzyja spadkowi aktywności katalazy i gwarantuje osiągnięcie założonych wartości końcowych stężenia substratu \bar{C}_{Sf} i aktywności biokatalizatora \bar{C}_{Ef} (Rys. 2).



Rys. 2. Zmiany stężenia substratu \bar{C}_{Sf} i enzymu \bar{C}_{Ef} odpowiadające optymalnemu sterowaniu temperaturą przedstawionym na rys. 1, linia 1

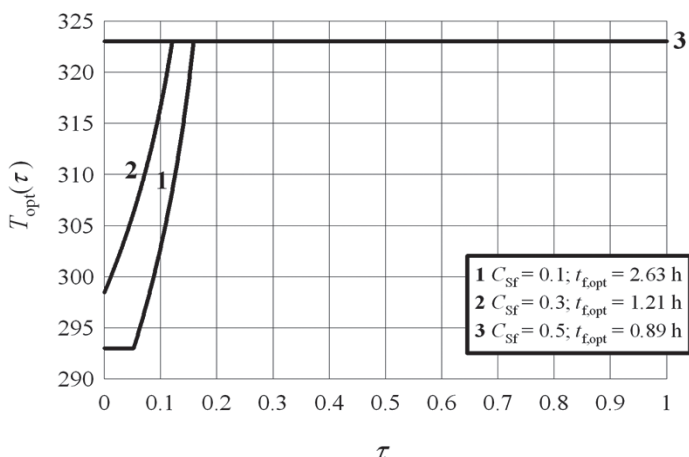
Prowadzenie procesu do wyższych (niższych) końcowych wartości aktywności katalazy (Rys. 1) skraca (wydłuża) nieco sumaryczny czas procesu, przy czym przebieg procesu wzdłuż górnej temperatury dopuszczalnej T_{max} ulega skróceniu (wydłużeniu), natomiast pozostałe odcinki profilu ekstremalnego ulegają wydłużeniu (skróceniu). Dodatkowo wzrostowi stopnia przemiany (spadkowi końcowego stężenia substratu \bar{C}_{Sf}) towarzyszy wydłużenie wszystkich etapów procesu optymalnego a tym samym również całkowitego czasu procesu (Rys. 3).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że dla wyższych końcowych wartości stężenia nadtlenu wodoru \bar{C}_{Sf} optymalny profil temperatury jest profilem ściśle izotermicznym na poziomie T_{max} .

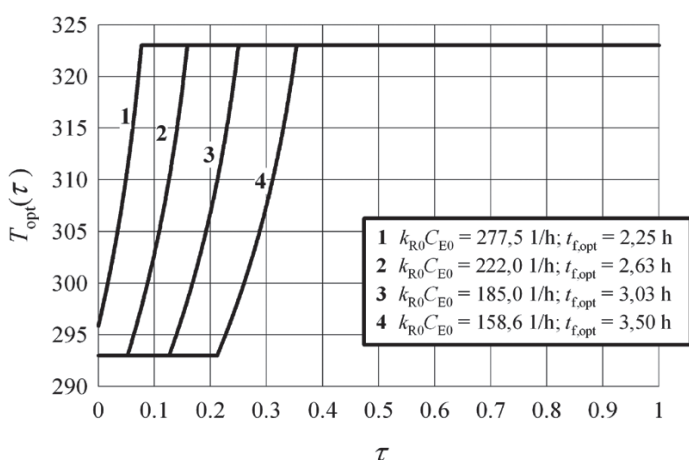
W takim przypadku niemożliwe jest jednoczesne osiągnięcie zadanych wartości końcowych \bar{C}_{Ef} i \bar{C}_{Sf} . Na przykład, dla $\bar{C}_{Sf} = 0,5$ $\bar{C}_{Sf} = 0,5$ uzyskuje się $\bar{C}_{Ef} = 0,2$, natomiast dla $\bar{C}_{Ef} = 0,1$ uzyskuje się $\bar{C}_{Sf} = 0,415$ (Rys. 3, linia 3). Oczywiście z punktu widzenia prowadzonego procesu korzystniejszy jest przypadek drugi.

Zastosowanie mniejszej ilości enzymu powoduje skrócenie części izotermicznej T_{max} a w konsekwencji wydłużenie czasu trwania procesu $t_{f,opt}$ (Rys. 4).

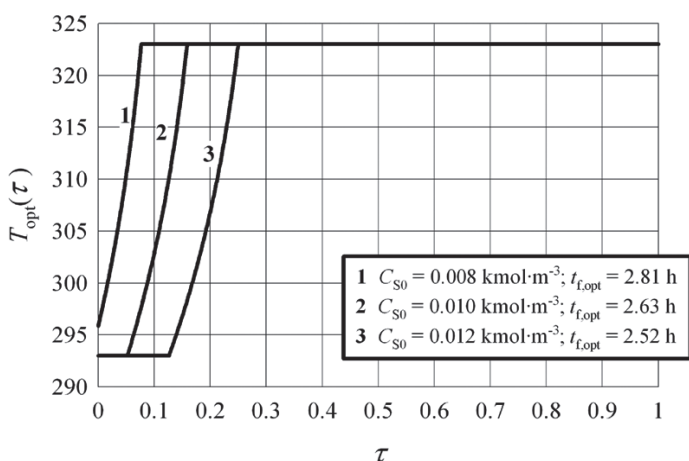
Podobny efekt uzyskuje się stosując niższe stężenie początkowe nadtlenu wodoru (Rys. 5). W tej sytuacji występuje większy udział termicznej dezaktywacji katalazy w porównaniu z dezaktywującym wpływem stężenia H₂O₂. W konsekwencji wydłuża się górny odcinek izotermiczny a tym samym sumaryczny czas procesu.



Rys. 3. Wpływ końcowego stężenia nadtlenu wodoru na optymalny profil temperatury dla $\bar{C}_{S0} = 0,01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ oraz $\bar{C}_{Ef} = 0,01$



Rys. 4. Wpływ ilości katalazy na optymalny profil temperatury dla $C_{S0} = 0,01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ oraz $\bar{C}_{Ef} = \bar{C}_{Sf}$



Rys. 5. Wpływ początkowego stężenia nadtlenu wodoru na optymalny profil temperatury dla $\bar{C}_{Ef} = \bar{C}_{Sf} = 0,1$

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono optymalne profile temperatury dla procesu rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Aspergillus niger* zapewniające minimalny czas jego przebiegu. Stwierdzono, że realizacja analizowanego

procesu powinna przebiegać przy aktywnych, górnym T_{max} i dolnym T_{min} , ograniczeniach temperaturowych. Profil temperatury początkowo powinien przebiegać przy możliwie niskiej wartości temperatury T_{min} , po czym powinien nastąpić rosnący odcinek stacjonarny, który dalej przechodzi w odcinek izotermiczny z możliwie najwyższą temperaturą T_{max} .

W wyniku zastosowania OPT, w niektórych przypadkach można uzyskać dość znaczącą redukcję czasu trwania procesu w porównaniu z jego przebiegiem w warunkach izotermicznych (Tab. 2).

Tab. 2. Względny przyrost czasu procesu izotermicznego względem czasu procesu optymalnego wyrażony w procentach

		\bar{C}_{Sf}		
		0,5	0,3	0,1
\bar{C}_{Ef}	0,5	28	14	17
	0,3	5	39	31
	0,1	0	14	57

Oznaczenia

- C_E – aktywność katalizatora, [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$]
- $\bar{C}_E = C_E/C_{E0}$ – bezwymiarowa aktywność katalizatora, [-]
- C_S – stężenie substratu, [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$]
- $\bar{C}_S = C_S/C_{S0}$ – bezwymiarowe stężenie substratu, [-]
- E_D – energia aktywacji dla dezaktywacji, [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- E_R – energia aktywacji dla reakcji, [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- $E = E_D/E_R$ – iloraz energii aktywacji, [-]
- k_D – stała szybkości dla dezaktywacji, [$\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]
- k_{D0} – współczynnik częstości dla dezaktywacji, [$\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]
- k_R – stała szybkości reakcji, [$\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]
- k_{R0} – współczynnik częstości dla reakcji, [$\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]
- R – uniwersalna stała gazowa, [$\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
- t – czas chronologiczny, [h]
- T – temperatura, [K]

Oznaczenia greckie

$\tau = t/t_f$ – czas bezwymiarowy, [-]

Indeksy dolne

- f – końcowy
- 0 – początkowy
- isot – izotermiczny
- opt – optymalny
- stat – stacjonarny

LITERATURA

- Grubecki I., 2010. Optimal temperature control in a batch bioreactor with parallel deactivation of enzyme *J. Process Control*, 20, 573-584. DOI: 10.1016/j.jprocont.2010.02.009
- Grubecki I., Wójcik M., 2001. Analytical solution of the Euler-Lagrange equation in an optimization problem for a batch reactor with deactivating catalyst *Chem. Eng. Sci.*, 56, 6617-6621. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00306-2
- Logist F., Van Erdeghem P.M., Smets I.Y., Van Impe J.F., 2009. Optimal design of dispersive tubular reactors at steady-state using optimal control theory *J. Process Contr.*, 19, 1191-1198. DOI: 10.1016/j.jprocont.2009.01.008
- Milek J., 2011. *Badanie i modelowanie dezaktywacji katalazy*. Praca doktorska, ZUT, Szczecin.
- Safarik I., Sabatkova Z., Safarikova M.J., 2008. Hydrogen peroxide removal with magnetically responsive *Saccharomyces cerevisiae* *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7925-7928. DOI: 10.1021/jf801354a
- Yoon D.S., Won K., Kim Y.H., Song B.K., Kim S.J., Moon S.J., Kim B.S., 2007. Continuous removal of hydrogen peroxide with immobilized catalase for wastewater reuse *Water Sci. Technol.*, 55, 27-33. DOI: 10.2166/wst.2007.016