

Ireneusz GRUBECKI¹, Anna ZALEWSKA²

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

¹ Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocusowej, ² Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Optymalna temperatura strumienia zasilającego reaktor rurowy do rozkładu H₂O₂ ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*: Analiza przepływu tłokowego

Wstęp

Reaktory rurowe ze stałym złożem (bio)katalizatora są szeroko stosowane w przemyśle biochemicznym ze względu na prostą konstrukcję, niski koszt ich utrzymania, łatwe oddzielenie produktu od biokatalizatora oraz możliwość lepszego sterowania procesem [Maria i Crisan, 2015]. Projektowanie takich reaktorów jest trudnym zadaniem, przy rozwiązaniu którego przede wszystkim należy kierować się zasadą umiaru technologicznego. Wysoką wydajność procesów zachodzących w takich reaktorach uzyskuje się przy zapewnieniu optymalnych warunków operacyjnych, których dobór utrudnia dezaktywacja zastosowanego biokatalizatora. Szczególnym jej mechanizmem jest dezaktywacja równoległa (zależna od stężenia substratu), która różnicuje wartości stężenia substratu i aktywności enzymu wzdłuż długości reaktora i w czasie.

Wspomniane warunki operacyjne można osiągnąć dwojako, a mianowicie poprzez sterowanie natężeniem strumienia zasilającego reaktor oraz poprzez dobór jego temperatury. Pierwszy z wymienionych polega na sukcesywnym zmniejszaniu natężenie przepływu, co gwarantuje dłuższy czas kontaktu i w konsekwencji wyższy stopień przemiany. W takim jednak przypadku istnieje zagrożenie kontroli procesu zewnętrznymi i/lub wewnętrznymi oporami dyfuzyjnymi (EDR/IDR), których występowanie jest nieuniknione podczas pracy reaktorów ze stałym złożem biokatalizatora i należy do głównych wad stosowania takich reaktorów.

Drugą zmienną sterującą jest temperatura strumienia zasilającego. Przy niższych temperaturach jej wzrost faworyzuje przebieg reakcji. Wyrost temperatury w zakresie wyższych jej wartości powoduje wzrost szybkości dezaktywacji, i tym samym spadek szybkości reakcji. Zatem istnieje temperatura zapewniająca kompromis pomiędzy szybkością reakcji i dezaktywacji zapewniająca maksymalny stopień przemiany na wylocie z reaktora.

Celem pracy było poszukiwanie optymalnej temperatury strumienia zasilającego, która przy stałym jego natężeniu oraz dolnym i górnym ograniczeniu temperaturowym maksymalizuje przeciętny stopień przemiany H₂O₂ rozkładanego przez katalazę *Terminox Ultra* immobilizowaną na nieporowatych kulkach szklanych. W analizie uwzględniono wpływ zewnętrznych i wewnętrznych oporów dyfuzyjnych wyrażony globalnym współczynnikiem efektywności. Parametry kinetyczne oraz te charakteryzujące transport masy uzyskano podczas badań eksperymentalnych nad analizowanym procesem, prowadzonym w reaktorze modelowym [Grubecki, 2016a, b].

Model matematyczny i jego rozwiązanie

Przez izotermiczny reaktor rurowy ze stałym złożem immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra*, przepływa tłokowo z prędkością przepływu U_S roztwór H₂O₂ o stężeniu $C_{S,In} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³. Model matematyczny reaktora w formie bezwymiarowej opisuje następujący układ 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:

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

natomiast stałe szybkości reakcji $k_R C_{E0}$ i dezaktywacji k_D opisuje równanie *Arrheniusa*. W modelu matematycznym (Rów. (1)) h oznacza współrzędną osiową, C_S , C_{E0} i C_E oznaczają odpowiednio stężenie substratu, aktywność początkową i operacyjną enzymu oraz H wysokość wypełnienia. Globalny współczynnik efektywności występujący w modelu (1) opisany jest poniższym równaniem

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

W równaniu (2) Bi oraz ϕ oznaczają odpowiednio liczbę *Biota* ($Bi = k_{ml} d_p / 6 D_{eff}$) oraz moduł *Thielego* ($\phi = d_p / 6 (k_R C_{E0} / D_{eff})^{0.5}$), d_p – średnicę peletki i D_{eff} – efektywny współczynnik dyfuzji.

W obliczeniach uwzględniono najniższą wartość globalnego współczynnika efektywności (równ. (2)) odpowiadającą aktywności świeżego biokatalizatora oraz stałym kinetycznym dla reakcji i dezaktywacji wolnym od oporów dyfuzyjnych [Palazzi i Converti, 2001]. Dla takiej sytuacji możliwe jest analityczne rozwiązanie sformułowanego modelu (1). W tym celu konieczne jest wprowadzenie transformacji $\tau^* = \tau - z$, $z^* = z$, przez co 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 $f(z^*, \tau^*)$ jest funkcją spełniająca poniższe równania

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

Dokonyując podstawienia $f(z^*, \tau^*) = (\eta_G \beta_1)^{-1} \ln[w(z^*, \tau^*)]$, równ. (4) z warunkami brzegowymi można przepisać 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. (7), z uwzględnieniem warunków brzegowych (8) uzyskuje się rozwiązanie modelu (1) [Altomare i in., 1974]:

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

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

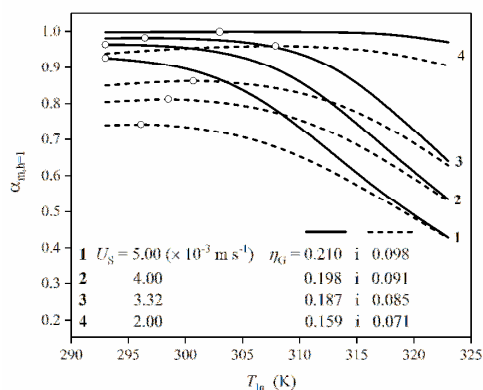
Wyniki i dyskusja

Rozwiązanie problemu optymalizacyjnego polega na znalezieniu temperatury strumienia zasilającego $T_{In,opt}$, dla której funkcja

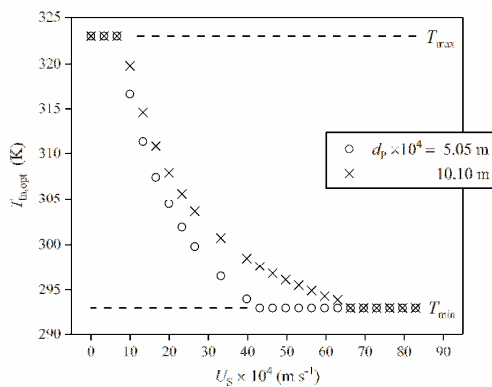
$$\alpha_{m,h=1} = \frac{1}{\tau_f} \int_0^{\tau_f} [1 - \bar{C}_S(z=1, x)] dx \quad (10)$$

osiągnie wartość maksymalną w przedziale $[T_{\min}, T_{\max}]$. Chociaż możliwe jest analityczne rozwiązanie sformułowanego zagadnienia, w poszukiwaniu temperatury $T_{\text{In,opt}}$ posłużono się procedurą optymalizacyjną *fminbnd* z dolnym T_{\min} i górnym T_{\max} ograniczeniem temperaturowym zawartą w *Optimization Toolbox* programu *MATLAB* (*Mathworks Inc.*, Natick MA, USA).

Na rys. 1 zobrazowano zmiany średniego stopnia przemiany na wylocie z reaktora ($\alpha_{m,h=1}$) w zależności od temperatury strumienia zasilającego (T_{In}). Można zauważyć, że dla dużych prędkości U_S ze wzrostem T_{In} przeciętny stopień przemiany maleje, natomiast dla niskich wartości U_S przeciętna wartość $\alpha_{m,h=1}$ wzrasta. Zatem, istnieją $U_{S,\text{gr}}$, dla których można wskazać taką wartość temperatury ($T_{\text{In,opt}}$), przy której przeciętny stopień przemiany na wylocie z reaktora osiągnie wartość maksymalną. Należy zaznaczyć, że ze spadkiem prędkości przepływu strumienia zasilającego wzrastają zewnętrzne opory dyfuzyjne, a zatem maleje wartość globalnego współczynnika efektywności.



Rys. 1. Zależność $\alpha_{m,h=1}$ vs. T_{In} dla biokatalizatora o średnicy $d_p = 5 \cdot 10^{-4}$ m (linia ciągła) i $d_p = 10 \cdot 10^{-4}$ m (linia przerywana) dla $C_{S,\text{in}} = 5 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3} . Otwarte symbole wskazują maksymalną wartość stopnia przemiany



Rys. 2. Dyskretna zależność $T_{\text{In,opt}}$ vs. U_S dla biokatalizatora o średnicy $d_p = 5 \cdot 10^{-4}$ m (o) i $d_p = 10 \cdot 10^{-4}$ m (x) dla $C_{S,\text{in}} = 5 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3}

Rys. 2 przedstawia zależność optymalnej temperatury strumienia zasilającego ($T_{\text{In,opt}}$) od jego prędkości przepływu (U_S). Im szybciej roztwór H_2O_2 przepływa przez reaktor, tym niższa temperatura $T_{\text{In,opt}}$. Jest to wynikiem obniżenia stopnia przemiany będącego konsekwencją skrócenia czasu przebywania roztworu H_2O_2 w złożu biokatalizatora.

Ponadto wartości temperatury optymalnej ($T_{\text{In,opt}}$) zamieszczone w tab. 1 i 2 sugerują, że im niższa zawartość H_2O_2 w strumieniu zasilającym reaktor (Tab. 1) oraz im mniej enzymu zostanie użyte

Tab. 1. Optymalna temperatura strumienia zasilającego $T_{\text{In,opt}}$ jako funkcja stężenia $C_{S,\text{in}}$ oraz prędkości przepływu U_S

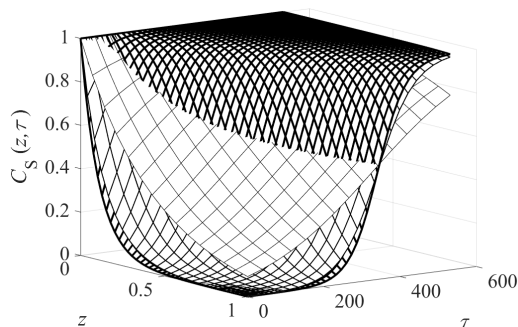
$C_{S,\text{in}} \cdot 10^3$ [kmol m^{-3}]	$U_S \cdot 10^4$, [m s^{-1}]							
	10	20	30	40	50	60	70	80
2	323,0	322,5	315,1	310,2	306,7	303,9	301,8	300,1
5	316,6	304,4	298,0	293,9	293,0	293,0	293,0	293,0
8	307,3	296,0	293,0	293,0	293,0	293,0	293,0	293,0

Tab. 2. Optymalna temperatura strumienia zasilającego $T_{\text{In,opt}}$ jako funkcja aktywności katalazy $k_R C_{E0}$ oraz prędkości przepływu U_S dla $C_{S,\text{in}} = 5 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3}

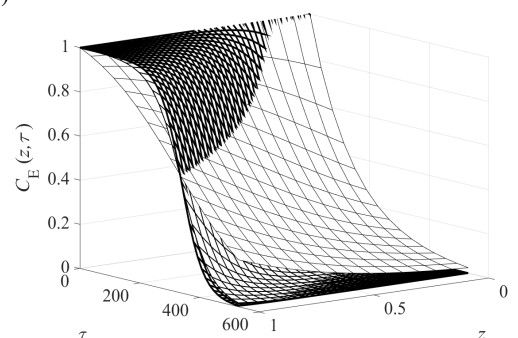
$k_R C_{E0}$ [s^{-1}]	$U_S \cdot 10^4$, [m s^{-1}]							
	10	20	30	40	50	60	70	80
37,86	312,2	300,5	294,4	293,0	293,0	293,0	293,0	293,0
47,33	316,6	304,4	298,0	293,9	293,0	293,0	293,0	293,0
56,80	320,3	307,7	301,1	296,8	293,7	293,0	293,0	293,0

w biokatalizie (Tab. 2), tym niższa temperatura strumienia zasilającego jest wymagana dla uzyskania maksymalnego stopnia przemiany nadtlenu wodoru na wylocie z reaktora.

a)



b)



Rys. 4. Rozkład a) stężenia nadtlenu wodoru, b) aktywności katalazy w złożu dla $T_{\text{In,opt}} = 296,5\text{K}$, $U_S = 3,32 \cdot 10^{-3}$ m s^{-1} , $C_{S,\text{in}} = 5 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3} i $\tau = 532$ ($\eta_G = 0,19$ (pł. dolna), $\eta_G = 0,15$ (pł. środkowa), $\eta_G = 0,05$ (pł. górna)). Temp. procesu 296,5K

Wnioski

Prowadząc proces rozkładu nadtlenu wodoru w reaktorze rurowym ze stałym złożem immobilizowanej katalazy można wskazać temperaturę strumienia zasilającego reaktor $T_{\text{In,opt}}$, dla której przeciętny stopień przemiany na wylocie z reaktora osiąga wartość maksymalną lub największą. Temperatura ta wzrasta ze spadkiem prędkości przepływu strumienia zasilającego oraz jego stężenia jak również ze wzrostem ilości użytego enzymu.

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

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