

Měření rychlosti sdílení kyslíku u velkoobjemových průmyslových fermentorů

663.132
663.14.033
663.14.039.3

II. Fermentory pro výrobu biomasy z etanolu

Ing. FRANTIŠEK MADRON, CHEMOPETROL, Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí n. Labem.,
Ing. MILOSLAV RUT, Ing. FRANTIŠEK ŠTROS, CSc., Výzkumný ústav krmivářského průmyslu a služeb, oddělení mikrobiálních výrob, Praha

Úvod

V předcházející práci [1] byla studována problematika zjišťování objemového součinitele prostupu kyslíku $K_L a$ u velkoobjemových fermentorů. Byly zde uvedeny tři metody pro zjištění rychlosti prostupu kyslíku z plyné fáze do kapaliny, založené na látkové bilanci plyné fáze, kapalně fáze a komplexní látkové bilanci fermentace. Cílem této práce je ilustrovat tento okruh otázek na příkladu měření objemového součinitele prostupu kyslíku průmyslového fermentoru při výrobě jednobuněčných bílkovin z etanolu.

Rozbor problému

Uvažujeme proces na výrobu jednobuněčných bílkovin z etanolu, jehož zjednodušené blokové schéma je na obr. 1. Z technologického hlediska lze proces rozdělit na dvě části — vlastní fermentaci a separační linku skládající se z odstředivé separace a sušení biomasy.

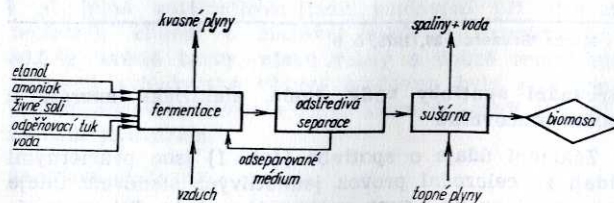
Předpokládáme, že výroba je kontinuální a probíhá v tzv. kvazistacionárním stavu, což prakticky znamená, že akumulace bilančních veličin v systému je omezená.

Odchylky od ustáleného stavu mohou nastat jednak drobným kolísáním výroby, dále pak dlouhodobějšími změnami mikrobiologického charakteru.

Zabýváme se dále problematikou bilancování fermentace, jež je součástí výroby znázorněné na obr. 1.

Látková bilance plyné fáze

Pro látkové bilancování plynů vstupujících a vystupujících z fermentace je charakteristické, že následkem nízké rozpustnosti kyslíku ve fermentačním médiu lze zanedbat jeho akumulaci a je možno vycházet z rovnic



Obr. 1. Výroba biomasy z etanolu

pro ustálený stav. Exaktní vztah pro výpočet rychlosti prostupu kyslíku z látkové bilance plynné fáze byl uveden v předchozí práci [1]. Jestliže zanedbáme změny v objemu plynu po průchodu fermentorem, lze tento vztah zjednodušit na

$$N = K v \Delta c, \quad (1)$$

kde:

N je rychlost prostupu kyslíku,

v — průtok plynu fermentorem,

Δc — změna v koncentraci kyslíku po průchodu fermentorem,

K — rozměrová konstanta.

Přestože použití zjednodušené přibližné rovnice (1) pro bilanční výpočty není oprávněné (s výjimkou fermentace s $RQ = 1$), lze na této rovnici studovat otázky přesnosti výpočtu rychlosti prostupu kyslíku z látkové bilance plynné fáze.

Jestliže měříme v a Δc s chybami charakterizovanými rozptyly σ_v a σ_c , pro rozptyl veličiny N , pak přibližně platí

$$\sigma_N^2 = K^2 v^2 \sigma_c^2 + K^2 \Delta c^2 \sigma_v^2 \quad (2)$$

Zavedme relativní směrodatné odchylky (variační koeficienty [2]) γ :

$$\gamma_N = \sigma_N / N \quad (3)$$

$$\gamma_v = \sigma_v / v \quad (4)$$

Vztah (2) pak lze upravit na

$$(\sigma_N / N)^2 = \gamma_N^2 = \sigma_c^2 / \Delta c^2 + \gamma_v^2 \quad (5)$$

Vzhledem k charakteru měření průtoků a koncentrací lze předpokládat, že zatímco průtok plynu je měřen s konstantní relativní směrodatnou odchylkou, koncentrační rozdíl je měřen s konstantním rozptylem. Relativní směrodatná odchylka γ_N je potom podle rovnice (5) funkcí koncentračního rozdílu Δc , přičemž při jeho zmenšování k nule roste nad všechny meze.

Na přesnost měření má tedy nepříznivý vliv relativně nízký stupeň využití kyslíku v průmyslových fermentorech. Jestliže uvažujeme fermentaci s využitím kyslíku 20 % (které odpovídá koncentrace kyslíku na výstupu z fermentoru přibližně 17 obj. %), pak dosažení přesnosti měření převedeného kyslíku lepší než 1 % by si vyžádalo měřit koncentraci kyslíku s přesností na 0,04 obj. %, což je často nereálné.

V provozních podmínkách lze zajistit přesnost měření průtoku vzduchu do fermentoru lepší než 2 %, u zjištění koncentračního rozdílu předpokládáme 0,2 obj. %. Při využití kyslíku 20 % pak na základě rovnice (5) docházíme k přesnosti měření převedeného kyslíku přibližně 5 % z měřené hodnoty. Celkově lze předpokládat, že přesnost rychlosti prostupu kyslíku vypočtená z bilance plynné fáze bude zřídka lepší než 5 % z měřené hodnoty [3].

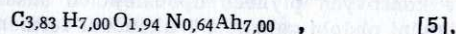
Látková bilance kapalně fáze

Zabýváme se nejprve stručně látkami účastnicími se fermentace. Tato problematika byla již podrobněji zkoumána v předchozí práci [4].

Výchozí látky. Jediným zdrojem uhlíku je etanol. Dále jsou k růstu mikroorganismů třeba anorganické živiny — kyslík, dusík (ve formě NH_3) a živné soli, které nebudeme v dalším rozlišovat. Zvláštní postavení mezi výchozími látkami zaujímá odpěňovací tuk, u něhož budeme předpokládat elementární složení kyseliny olejové $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Odpěňovací tuk řadíme mezi výchozí látky fermentace proto, že se neobjevuje na výstupu z výrobní linky jako samostatná látka, ale pouze ve směsi s vyrobenou biomasou. Z hlediska látkové bilance není

tedy rozhodující, zda se tato látka přímo účastní fermentačního procesu.

Produkty fermentace. Z anorganických látek jde o produkty oxidativního metabolismu — kysličník uhlíčitý a vodu. Hlavním produktem fermentace je biomasa. Pod tímto pojmem budeme chápat jednak aktivní mikroorganismy, dále buněčné složky rozpuštěné v kapalně fázi (bílkoviny a peptidy, aminokyseliny, bezdusíkaté látky). V dalším bude uvažována biomasa o složení vyjádřeném elementárním vzorcem



kde Ah představuje anorganickou část biomasy stanovenou analyticky jako popel (ash).

Dřívějšími výzkumy bylo zjištěno [5], že jediným bilančně významným vedlejším produktem fermentace je kyselina octová.

Tabulka 1. Matice elementárního složení

prvek	biomasa	etanol	kyselina octová	odpěňovací tuk	kyslík	kysličník uhlíčitý	amoniak	voda	minerální živiny
C	3,83	2	2	18	0	1	0	0	0
H	7,00	6	4	34	0	0	3	2	0
O	1,94	1	2	2	2	0	0	1	0
N	0,64	0	0	0	0	0	1	0	0
Ah	7,00	0	0	0	0	0	0	0	1

Elementární složení látek účastnících se fermentace lze přehledně vyjádřit maticí elementárního složení [1] **E**, jež je uvedena v tab. 1. Počet látek vyskytujících se v problému je 9, hodnota matice **E** je 5, a aby bylo možno vypočítat spotřebu kyslíku, je třeba znát nejméně u 4 látek spotřebu nebo tvorbu během fermentace [1]. Jelikož jde o bilanci kapalně fáze, zvolíme biomasu, etanol, kyselinu octovou a odpěňovací tuk (látky č. 1—4 v matici **E**). Tvorbu, popřípadě spotřebu, zbývajících látek, tj. kyslíku, CO_2 , amoniaku, vody a minerálních živin (látky č. 5—9) pak lze vypočítat podle vztahu (4) uvedeného v předchozí práci [1]. Matice **E_m** a **E_p** potřebné při výpočtu vzniknou jednoduše rozdělením matice **E** v tab. 1 1.—4. sloupec (matice **E_m**) a 5.—9. sloupec (matice **E_p**). Po dosazení se získá vztah pro výpočet rychlosti spotřeby kyslíku n_{O_2} .

$$-N = n_{\text{O}_2} = 4,13 n_1 + 3,00 n_2 + 2,00 n_3 + 25,5 n_4, \quad (6)$$

kde $n_1 - n_4$ jsou rychlosti tvorby (spotřeby) biomasy, etanolu, kyseliny octové a odpěňovacího tuku (kladné u produktů fermentace a záporné u výchozích látek). Jestliže např. vyjdeme z naměřených hodnot: 3,20 kmol/h sušiny biomasy (320 kg/h), -9,92 kmol etanolu/h (-456 kg/h), 0,03 kmol kyseliny octové/h (1,8 kg/h) a -0,0227 kmol odpěňovacího tuku/h (6,4 kg/h), po dosazení do vztahu (6) získáme hodnotu -17,06 kmol kyslíku/h (tj. -546 kg/h). Záporné znaménko u vypočítané hodnoty znamená, že kyslík se během fermentace spotřebovává.

Za zmínku stojí vliv odpěňovacího tuku na výpočet spotřeby kyslíku. Při dávkování odpěňovacího tuku v množství 5 % z produkované biomasy by při jeho nerespektování byly vypočteny hodnoty o 8 % nižší než ve skutečnosti.

Potud matematická stránka problému. Věnujme nyní pozornost problematice měření tvorby, popřípadě spotřeby látek vyskytujících se v problému.

Biomasu vzniklou ve fermentoru je možno bilancovat několika způsoby. V laboratorních podmínkách se nej-

častěji využívá látkové bilance kolem samotného fermentoru. Při průmyslové kontinuální fermentaci s vracením odseparované zápara (obr. 1) tento způsob není příliš vhodný, neboť je obtížné přesně měřit průtoky jednotlivých proudů spojených s fermentorem (proud opouštějící fermentor a odseparovaná zápara). Kromě toho, koncentrace biomasy zde může významně kolísat. Pokud vyjdeme z látkové bilance výroby jako celku, zjistíme, že biomasa je obsažena pouze ve dvou proudech — vlastní produkci biomasy a v malém množství v koncových plynech opouštějících sušárnu. Pokud bilanční období zahrnuje i ukončení fermentačního cyklu, je třeba uvažovat také ztráty rozpuštěné mikrobiální hmoty v odseparované zápare, jež se zpracovává v čistírně odpadních vod.

Etanol vstupující do fermentace se jako základní surovina většinou měří se značnou přesností. Od tohoto množství je třeba odečíst ztráty etanolu v plynech opouštějících fermentor. Tyto ztráty závisejí na množství vzduchu přiváděného do fermentoru, koncentraci etanolu ve fermentoru a na teplotě. Množství etanolu v odplynech je možno na základě těchto údajů snadno vypočítat [6, 7] nebo přímo měřit [8, 9]. Etanol odcházející v kapalině odtahované z fermentoru není třeba uvažovat, neboť se vrací zpět do fermentace a na konci kvasného cyklu se úplně spotřebuje.

Tvorbu kyseliny octové lze zjistit z její koncentrace v proudu opouštějícím separátory. Na rozdíl od etanolu lze v tomto případě zanedbat ztráty těkáním.

Odpěňovací tuk se měří na vstupu do fermentace; na výstupu z výroby se explicitně neobjevuje, jak již bylo dříve diskutováno.

Závěrem k této části práce se ještě zabýváme přesností výpočtu spotřeby kyslíku ze vztahu (6). Jestliže vyjdeme z předpokladu, že množství uvedených látek se měří s maximální chybou 2 % z měřené hodnoty (relativní směrodatná odchylka 1 %), po dosazení do vztahu (6) v předchozí práci [1] zjistíme relativní směrodatnou odchylku vypočtené spotřeby kyslíku 1,9 %, čemuž odpovídá maximální chyba 3,8 %.

Komplexní bilance fermentace [1]

Problematika zjištění spotřeby kyslíku v případě, kdy jsou k dispozici nadbytečná měření (tzn. kromě látek uvedených v předchozí části této práce se měří např. ještě tvorba CO_2 a spotřeba kyslíku) je dosti komplikovaná a ukázka výpočtu se rozsahem vymyká rozsahu a zaměření této práce. Podrobněji viz např. literatura [10]. Proto uvedeme pouze konečný vztah pro výpočet spotřeby kyslíku z měření biomasy, etanolu, kyseliny octové, odpěňovacího tuku, kyslíku a CO_2 .

$$-N = 0,8160 n_1 + 1,1000 n_2 + 0,3009 n_3 + 8,7017 n_4 + 0,2009 n_5 - 0,6487 n_6, \quad (7)$$

kde $n_1 - n_6$ jsou měřené tvorby (spotřeby) biomasy, etanolu, kyseliny octové, odpěňovacího tuku, kyslíku a CO_2 . Po dosazení naměřených hodnot $n_1 - n_6$ (postupně 3,20; -0,92; 0,03; -0,0227; -16,3; 7,83 kmol/h) získáme hodnotu -16,8 kmol/h spotřebovaného kyslíku. Rozdíl mezi vypočtenou hodnotou -16,8 kmol/h a hodnotou naměřenou (-16,3 kmol/h) je statistická oprava naměřené hodnoty. Jestliže předpokládáme maximální chyby naměřených hodnot 2 % u látek v kapalně fázi a 5 % u měření kyslíku a CO_2 , podrobnějším výpočtem je možno zjistit pravděpodobnou maximální chybu spotřeby kyslíku vypočtené podle rovnice (7) 2,2 % z vypočtené hodnoty. Výpočet se tedy značně zpřesnil statistickým zpracováním nadbytečných měření.

Výpočet K_{La}

Základní rovnici pro výpočet K_{La} je vztah

$$K_{La} = \frac{N}{V (C_{O^*} - C_O)} \quad (8)$$

Důležitost precizní definice jednotlivých veličin vstupujících v rovnici (8) byla již diskutována v předchozí práci [1]. Problematika zjištění rychlosti prostupu kyslíku N je zde nejdůležitější a byla jí proto věnována předchozí část práce. Dále se proto zabýváme vlivem dalších veličin na výpočet K_{La} . Jelikož tyto otázky byly již z teoretického hlediska probrány v předchozí práci, uvedeme zde pouze ukázky poměrů, s nimiž se můžeme setkat v praxi.

Při kultivaci limitované kyslíkem, jež je v průmyslovém měřítku běžná, bývá koncentrace kyslíku v kapalně fázi C_O menší než 10 % z hodnoty odpovídající nasycení. Za těchto okolností nemá přesnost stanovení této hodnoty rozhodující vliv. Při nedostatku údajů o této veličině je vhodnou aproximací pro C_O nulová hodnota.

Koncentrace kyslíku rovnovážná s koncentrací v plynné fázi C_{O^*} závisí na tlaku plynu a koncentraci kyslíku v plynné fázi. U běžných fermentorů se nepředpokládá, že by hydrostatický tlak v místě distributoru byl vyšší než 60 kPa. Při fermentaci za atmosférického tlaku může být tlak plynu ve spodní části fermentoru až o 60 % vyšší než u hladiny. Nerespektování tohoto vlivu může mít tedy při výpočtu K_{La} za následek chybu až několika desítek procent.

Poněkud méně kritická je situace u způsobu toku plynné fáze fermentorem. Jestliže předpokládáme dokonalé míchání plynné fáze, ve vztahu (8) se za C_{O^*} dosadí koncentrace rovnovážná s plynem na výstupu z fermentoru. Při pístovém toku plynné fáze je třeba vzít do výpočtu logaritmický střed koncentrací na vstupu a výstupu z fermentoru.

$$(C_{O^*})_{LS} = \frac{(C_{O^*})_{\text{vstup}} - (C_{O^*})_{\text{výstup}}}{\ln [(C_{O^*})_{\text{vstup}} / (C_{O^*})_{\text{výstup}}]} \quad (9)$$

Pro případ koncentrace kyslíku na výstupu 17 obj. % je logaritmický střed koncentrace kyslíku v plynné fázi 18,8 obj. %. Podle předpokladu o toku plynné fáze fermentorem (dokonalé míchání nebo pístový tok) se mohou vypočtené hodnoty lišit až o 11 %.

Diskuse výsledků a závěr

Největší pozornost byla v této práci věnována přesnosti, s níž lze v provozních podmínkách zjistit rychlost prostupu kyslíku z plynné fáze k mikroorganismům.

Diskutované metody se podstatně liší z hlediska dosahované přesnosti. Metody zjištění prostupu kyslíku z látkové bilance plynné a kapalně fáze jsou co do přesnosti výpočetní metody srovnatelné. V praxi je však třeba dávat přednost bilanci plynné fáze, neboť zde odpadají problémy s ověřením předpokladů, z nichž látková bilance kapalně fáze vychází. Posledně uvedená metoda je ovšem nenahraditelná v případech, když konstrukce fermentoru neumožňuje sestavit bilanci plynné fáze (otevřené fermentory). Nejpresnější a nejspolehlivější je metoda komplexní látkové bilance fermentace.

Při výpočtech spotřeby kyslíku vycházejících z látkové bilance kapalně fáze je třeba zvláštní pozornost věnovat respektování všech látek vyskytujících se v problému. Tato otázka byla ilustrována na příkladu odpěňovacího tuku, který má významný vliv na výpočet spotřeby kyslíku, bez ohledu na to, zda se přímo účastní fermentačního pochodu.

V praxi se dosud používají různé charakteristiky fer-

mentorů z hlediska rychlosti sdílení kyslíku. Nejméně vhodné jsou z tohoto hlediska údaje o rychlosti produkce biomasy ve fermentoru, neboť tato veličina silně závisí na dosažené výtěžnosti a druhu použitého substrátu. Vhodnějším údajem je rychlost prostupu kyslíku za předpokladu, že fermentace je limitována kyslíkem. Nejexaktněji lze fermentor charakterizovat koeficientem prostupu kyslíku K_{La} . Současně je si však třeba uvědomit, že hodnota K_{La} značně závisí na použité metodice výpočtu. Má proto význam pouze v souvislosti s podrobnými údaji o modelu, na jehož základě byl počítán K_{La} . V opačném případě je pravděpodobné, že pracně získané údaje budou znehodnoceny chybnou interpretací.

Literatura

- [1] MADRON, F., RUT, M., ŠTROS, F.: Kvas. prům. 24, 1978, č. 11, s. 249.
- [2] FELIX, M., BLÁHA, K.: Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu, SNTL Praha 1962
- [3] RUT, M., MADRON, F.: Kvas. prům. 22, 1976, č. 4, s. 84
- [4] MADRON, F., RUT, M., ŠTROS, F.: Kvas. prům. 22, 1976, č. 9, s. 202
- [5] RUT, M. aj.: Výzk. zpráva VÚKPS Praha V. Ú. C -11-329-011, 1975
- [6] HAMER, G.: Biotechnol. Bioeng., 7, 1965 s. 199
- [7] KADLEC, K., LABÍK, V.: Kvas. prům. 19, 1973, č. 11, s. 247
- [8] KADLEC, K., SLÁDEČEK, J.: Cs. patent 142 889 (1971)
- [9] KADLEC, K., SEDLÁČEK, J., SNOPEK, S.: Kvas. prům. 16, 1970, č. 10, s. 219
- [10] MADRON, F., VEVEKA, V., VANĚČEK, V.: AIChE J., 23, 1977, s. 482

Madron F., Rut M., Štros F.: Měření rychlosti sdílení kyslíku u velkoobjemových průmyslových fermentorů II. Fermentory pro výrobu biomasy z etanolu. Kvas. prům., 24, 1978, č. 12, s. 268—271.

Byla studována problematika zjišťování objemového součinitele prostupu kyslíku při výrobě biomasy z etanolu. Pro zjištění rychlosti prostupu kyslíku je nejpřesnější metoda komplexní látkové bilance fermentace. Hodnoty K_{La} vypočtené z experimentálních údajů se mohou značně měnit v závislosti na předpokladech, z nichž výpočty K_{La} vycházejí.

Madron, Ф. — Рут, М. — Штрос, Ф.: Измерение скорости передачи кислорода в промышленных ферменте-

рах большой емкости. 2-ая часть. Ферментеры для производства биологических продуктов из этанола. Квас. прум. 24, 1978, № 12, стр. 268—271.

Авторы изучали проблематику определения объемного коэффициента передачи кислорода в ходе производства биологической массы из этанола. Наиболее достоверные результаты дает определение скорости передачи кислорода посредством разработки подробного материального баланса ферментации. Значения замеренные при экспериментах могут значительно отходить от правильных значений, так как разные методы расчета исходят из различающихся предположений.

Madron F., Rut M., Štros F.: Measuring Oxygen Transfer Rate in Large-capacity Industrial Fermenters. Part II. Fermenters for Producing Biomass from Ethanol Substrate. Kvas. prům. 24, 1978, No. 12, pp. 268—271.

The authors evaluate the reliability of methods which can be used to measure the volume coefficient of oxygen transfer in fermenters producing biomass from ethanol. The oxygen transfer rate can be best ascertained by elaborating a detailed mass balance of fermentation process. Experimental values of oxygen transfer rate can differ very substantially from actual ones, since various calculating methods are based on different assumptions.

Madron F., Rut M., Štros F.: Messung der Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches bei industriellen Großraumfermentoren. II. Fermentoren für die Produktion der Biomasse aus Äthanol. Kvas. prům. 24, 1978, No. 12, S. 268—271.

Es wurde die Problematik der Ermittlung des Volumenfaktors des Sauerstoffaustausches bei der Produktion der Biomasse aus Äthanol studiert. Für die Ermittlung der Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches gibt die Methode der komplexen Stoffbilanz der Fermentation die genauesten Ergebnisse. Die aus den experimentalen Ausgaben errechneten K_L -Werte können je nach den Voraussetzungen, aus denen die K_L -Berechnungen ausgehen, stark variieren.