

# Jiné fermentační procesy

## Výpočet koncentrací nečistot v médiu v průběhu fermentace

Ing. JOSEF ROSÁK, Chemoprojekt, Praha, Ing. JANA PELECHOVÁ, CSc., Vysoká škola chemickotechnologická, Praha.  
Prof. Ing. VLADIMÍR KRUMPHANZL, DrSc., Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha-Krč

### 1. Úvod

Surový syntetický ethylalkohol obsahuje řadu nečistot, které mohou být v průběhu fermentace využívány nebo pouze oxidovány za vzniku látek, z nichž některé pak mají inhibiční účinek na fermentační reakci.

Při semikontinuálním nebo kontinuálním vedení fermentace jsou nečistoty podle těkavosti jednak unášeny z fermentoru proudem vzduchu, jednak odcházejí v odpadní vodě. Částečně se však mohou při recirkulaci vody v procese hromadit. Cílem této práce je kvantitativně zjistit chování nečistot v průběhu fermentace, tj. výpočet časového průběhu fermentace v médiu a na jeho základě zhodnotit, do jaké míry mohou průběh fermentace ovlivnit.

Tabulka 1

Nečistota	$\gamma_i^\infty$	$P^o_i$ (MPa)	$K_i$
diethylether	96,7	0,0846	81,8
krotonaldehyd	70,5	0,0066	4,64
terc. butylalkohol	17,8	0,0074	1,32
sec. butylalkohol	25,7	0,0032	0,82
n-butylalkohol	40,41	0,0012	0,50

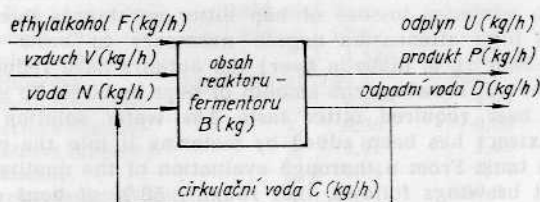
### 2. Teoretická část

Látková bilance nečistoty  $i$  je dána základní rovnicí:

$$F \cdot x_{Fi} - U \cdot y_{Ui} - (P + D) \cdot x_{Bi} = \frac{d(B \cdot x_{Bi})}{dt}, \quad (1)$$

kde  $t$  označuje časovou proměnnou.

Tato rovnice říká, že množství tekutiny  $i$  v přecházejícím ethylalkoholu  $F$  je rozděleno v průběhu reakce jednak do odcházejících proudů, tj. vzduchu  $U$ , produktu  $P$ , odpadní vody  $D$  a jednak se kumuluje v obsahu fermentoru  $B$  (obr. 1).



Obr. 1. Principiální schéma procesu fermentace

Tabulka 2

Nečistota	$x_{Fi}$ (mg/kg aa)	$x_{Bi0}$ (mg/kg)	$x_{Bi}$ (T=96 h) (mg/kg)
diethylether	13 782	13,78	23,0
krotonaldehyd	965	0,96	26,5
terc. butylalkohol	237,2	0,24	19,4
sec. butylalkohol	115,5	0,11	13,5
n-butylalkohol	35,9	0,036	5,7

Tabulka 3. Srovnání vypočtených koncentrací nečistot v médiu během fermentace s experimentálně zjištěnými

Nečistota	$x_{Fi}$	$x_{Bi0}$	$x_{Bi\text{cal}}$ (T=96h)	$x_{Bi\text{exp.}}$ (=96 h)
diethyleter	13 782	27,5	17,43	12
krotonaldehyd	965	1,93	20,32	32
terc. butylalkohol	237,2	0,5	15,3	26
sec. butylalkohol	115,5	0,24	10,8	10
n-butylalkohol	35,9	0,075	4,7	10

#### Zjednodušující předpoklady

Rovnice (1) je diferenciální rovnicí, pro jejíž řešení je účelné zavést některé zjednodušující předpoklady, které nemohou významně ovlivnit přesnost výpočtu, avšak přispějí k výraznému zjednodušení matematických operací.

Tyto předpoklady jsou:

a) Teplota fermentace je relativně nízká, tj. asi 28 až 34 °C. Při této teplotě je množství odpařené vody, ethylalkoholu a nečistot poměrně malé vzhledem k množství procházejícího vzduchu. Proto lze učinit předpoklad

$$U = V \quad (2)$$

b) Koncentrace produktu v médiu  $B$  je relativně nízká (asi 2 % hm.); lze tedy předpokládat, že významně neovlivní rovnováhu kapalina—pára, kterou je možno vyjádřit pro nečistoty i obecně rovnicí

$$y_{Ui}' = K_i \cdot x_{Bi}' \quad (3)$$

kde  $y_{Ui}'$  je molární koncentrace složky  $i$  v odcházejícím vzduchu  $U$ ,

$K_i$  — rovnovážná konstanta složky při teplotě a tlaku fermentoru,

$x_{Bi}'$  — molární koncentrace složky  $i$  v médiu  $B$

c) Koncentrace nečistot v médiu  $B$  jsou nízké. Vzhledem k tomu lze napsat, že

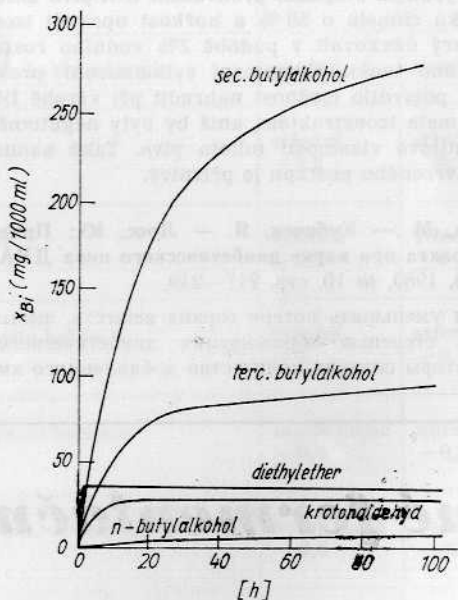
$$y_{Ui}' = \frac{\frac{y_{Ui}}{M_i}}{\frac{y_{Ui}}{M_i} + \frac{1 - y_{Ui}}{M_v}} = \frac{M_v}{M_i} \cdot y_{Ui} \quad (4)$$

kde  $M_i$  je molekulová hmotost nečistoty  $i$   
 $M_v$  — molekulová hmotost vzduchu

Podobně platí přibližný vztah

$$x_{Bi}' = \frac{\frac{x_{Bi}}{M_i}}{\frac{x_{Bi}}{M_i} + \frac{1 - x_{Bi}}{M_H}} \approx \frac{M_H}{M_i} \cdot x_{Bi} \quad (5)$$

kde  $M_H$  je molekulová hmotost vody



Obr. 2. Závislost koncentrace nečistot na čase v provozním fermentoru

Surovina: surový syntetický ethylalkohol

#### Vstupní údaje:

Množství média ve fermentoru  $B = 120\,000$  kg

Množství produktu  $P = 550$  kg/h

Množství vody  $D = 412,5$  kg/h

Množství čerstvého ethylalkoholu  $F = 850$  kg/h

Množství vzduchu  $V = 10\,000$  kg/h

Koncentrace ethylalkoholu v médiu: 0,1 % hm.

Tlak fermentace 0,1 MPa, teplota: 30 °C

#### Řešení rovnice látkové bilance

Pomocí základní rovnice látkové bilance (1) a zjednodušujících předpokladů (2), (3), (4), (5) lze přepsat rovnici (1) do tvaru vhodného pro řešení, tj.

$$F \cdot x_{Fi} - V \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i \cdot x_{Bi} - (P + D) \cdot x_{Bi} = \frac{d(B \cdot x_{Bi})}{dt} \quad (6)$$

nebo po úpravě

$$F \cdot x_{Fi} - \left[ V \cdot \frac{M_H}{M_i} \cdot K_i + (P + D) \right] \cdot x_{Bi} = B \cdot \frac{dx_{Bi}}{dt} \quad (7)$$

Separací proměnných  $x_{Bi}$  a  $t$  je možno získat výraz

$$\frac{B \cdot dx_{Bi}}{F \cdot x_{Fi} - \left[ V \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i + (P + D) \right] \cdot x_{Bi}} = dt \quad (8)$$

Odtud integrací se pak dostane obecný výraz jako řešení rovnice (8)

$$\ln \frac{\left\{ F \cdot x_{Fi} - \left[ V \cdot \frac{M_H}{M_i} \cdot K_i + (P + D) \right] \cdot x_{Bi} \right\}}{\left\{ F \cdot x_{Fi} - \left[ V \cdot \frac{M_H}{M_i} \cdot K_i + (P + D) \right] \cdot x_{Bi0} \right\}} = -B(t - t_0) \quad (9)$$

kde  $x_{Bi0}$  je koncentrace nečistoty  $i$  v médiu na počátku fermentace  $t_0$ ,

$t - t_0$  — představuje dobu fermentace, která se může označit symbolem  $T$ , tj.

$$t - t_0 = T \quad (10)$$

Odstraněním logaritmického tvaru rovnice (9) a úpravou se získá výraz, který je vhodný pro numerické řešení, tj.

$$x_{Bi} = \frac{x_{Fi}}{\left[ \frac{V}{F} \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i + \frac{(P + D)}{F} \right]} - \left\{ \frac{x_{Fi}}{\left[ \frac{V}{F} \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i + \frac{(P + D)}{F} \right]} - x_{Bi0} \right\} \cdot \exp \left\{ - \left[ \frac{V}{B} \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i + \frac{(P + D)}{B} \right] \cdot T \right\} \quad (11)$$

Rovnice (11) má tyto okrajové podmínky:

a) na počátku fermentace, tj.  $T = 0$  je exponenciální člen roven jedné a rovnice přechází do tvaru

$$x_{Bi} = x_{Bi0} \quad (12)$$

b) při nekonečně dlouhé době fermentace, tj.  $T = \infty$  je exponenciální člen roven nule a rovnice přechází do tvaru

$$x_{Bi} = \frac{x_{Fi}}{\frac{V}{F} \cdot \frac{M_H}{M_v} \cdot K_i + \frac{(P + D)}{F}} \quad (13)$$

Z fyzikálního hlediska představuje rovnice (13) maximální koncentraci, kterou nečistota  $i$  může dosáhnout za podmínek fermentace.

### 3. PŘÍKLAD VÝPOČTU

#### 3.1 Předpoklady výpočtu:

a) Provozní údaje

množství média ve fermentoru	$B \dots$	120 000 kg
množství produktu	$P \dots$	550 kg/h
množství vody {75 % P}	$D \dots$	1 650 kg/h
množství čerstvého ethylalkoholu	$F \dots$	850 kg/h
množství vzduchu	$V \dots$	10 000 kg/h
doba fermentace	$T \dots$	96 h
teplota fermentace		30 °C
tlak fermentace		0,1 MPa
koncentrace ethylalkoholu v médiu		0,1 % hm.

Z výchozích údajů je možno vypočítat výrazy

$$\frac{V}{F} = 11,76$$

$$\frac{P + D}{F} = 2,59$$

$$\frac{V}{B} = 0,0833$$

$$\frac{P + D}{B} = 0,0183$$

#### b) Koncentrace nečistot ve vstupním ethylalkoholu

Tyto koncentrace byly zjištěny chromatografickou analýzou surového syntetického ethylalkoholu. Pro výpočet byly vybrány pouze některé zajímavé nečistoty.

nečistota	koncentrace $x_{Fi}$
diethylether	13 782 mg/kg aa
krotonaldehyd	965 mg/kg aa
terc. butylalkohol	237,2 mg/kg aa
sec. butylalkohol	115,5 mg/kg aa
n-butylalkohol	35,9 mg/kg aa

#### c) Rovnovážné údaje

Z hlediska rovnováhy kapalina—pára představuje obsah fermentoru komplikovaný systém. Vzhledem ke koncentracím lze však učinit předpoklad o chování komponent, které by se mělo přibližovat chování látek v nekonečně zředěném roztoku ve vodě. Za tohoto předpokladu pak rovnovážné konstanty nečistot jsou dány rovnicí

$$K_i = \frac{\gamma_i^\infty \cdot P_i^0}{P} \quad (14)$$

kde  $\gamma_i^\infty$  je aktivní koeficient nečistoty  $i$  při nekonečném zředění ve vodě,

$P_i^0$  — tence par nečistoty  $i$  při teplotě fermentace, tj. 30 °C,

$P$  — tlak fermentace, tj. 0,1 MPa

Pro vybrané nečistoty jsou potřebné údaje seřazeny v tab. 1.

#### 3.2 Výpočet koncentrací

Dosažením vstupních hodnot do rovnice (11) získáme tyto konečné koncentrace nečistot v médiu (tab. 2).

Z výpočtu je porovnáním hodnot  $x_{Bi0}$  a  $x_{Bi}$  zřejmé, že nečistoty se v průběhu fermentace hromadí a mohou dosáhnout řádově několika desítek mg/1000 ml. Tyto koncentrace se mohou pohybovat v těchto mezích:

diethylether	20–30 mg/1000 ml
krotonaldehyd	25–36 mg/1000 ml
terc. butylalkohol	20–30 mg/1000 ml
sec. butylalkohol	10–20 mg/1000 ml
n-butylalkohol	5–10 mg/1000 ml

### 4. APLIKACE TEORETICKÝCH VZTAHŮ

Na obr. 2 je zachyceno chování nečistot v průběhu fermentace v provozním fermentoru závodu Kojetín. Na rozdíl od předchozího případu, kdy byl k výpočtům použit surový syntetický ethylalkohol s lepším než průměrným obsahem nečistot, je v tomto případě uvažován ethylalkohol horší jakosti, což přichází v úvahu, jestliže se ethylen hydratuje na katalyzátoru s horší účinností.

Z obr. 2 vyplývá, že po určité době je dosaženo rovnováhy, a pak koncentrace nečistot v médiu se dále nemění. Potřebná doba pro její dosažení je závislá na charakteru jednotlivých látek.

Pro porovnání, do jaké míry výpočet koncentrací nečistot během fermentace koreluje se skutečností, bylo provedeno laboratorní měření za obdobných kultivačních podmínek, jako je tomu v závodě Kojetín, jehož výsledky byly porovnány s teoreticky zjištěnými hodnotami.

Výchozí údaje:

$B = 1\,000\text{ g}$

$P = 3,5\text{ g}$

$D = 10,5\text{ g}$

$F = 5\text{ g}$

$V = 77,5\text{ g}$

$T = 96\text{ h}$

Koncentrace ethylalkoholu v médiu 0,2 % hm.

Teplota fermentace 30 °C

Dosažené výsledky viz tab. 3.

Srovnáním experimentálně získaných hodnot s hodnotami vypočtenými vyplývá, že jsou navzájem řádově v souladu.

#### Literatura

- [1] ROSÁK, J.: Čištění syntetického ethanolu extraktivní destilací. *Technik v chemii*, **57**, 1974, s. 30
- [2] Československý patent č. 166126
- [3] UHER, J.: Využití syntetického ethanolu jako zdroje uhlíku a energie, pro růst některých produkčních mikroorganismů. Kandidátská disertační práce, Praha VŠCHT 1973
- [4] KRUMPHANZL, V.: Aplikace mikrobiálních pochodů v chemickém průmyslu. 2. Doktorská disertační práce, Praha VŠCHT, 1973

**Rosák, J. - Pelechová, J. - Krumphanzl, V.: Výpočet koncentrací nečistot v médiu v průběhu fermentace**, *Kvas. prům.*, **26**, 1980, č. 10, s. 219—222.

V rámci této práce byla vypracována metodika výpočtu koncentrací nečistot ve fermentační kapalině, které přecházejí se substrátem, tj. syntetickým ethanolom. Teorie výpočtu byla porovnána s laboratorním měřením, s poměrně dobrým souhlasem. V praktickém výpočtu byly pak ukázány průběhy koncentrací nečistot v závislosti na čase pro provozní fermentace.

**Росак, И. — Пелехова, Я. — Крумпханзл, В.: Расчет концентрации загрязняющих примесей в сбраживаемой среде.** *Квас. прум.* **26**, 1980, № 10, стр. 219—222.

В статье рассматривается методика, разработанная для расчета концентрации загрязняющих примесей в сбраживаемой среде, попадающих в нее с основным субстратом, т. е. синтетическим этанолом. Сравнение теоретических расчетов с результатами точных лабораторных измерений показало удовлетворительное совпадение. Приведены расчетные данные о зависимости концентрации загрязняющих примесей от длительности сбраживания.

**Rosák, J. - Pelechová, J. - Krumphanzl, V.: Calculating Concentration of Impurities Present in Media During Their Fermentation Stage.** *Kvas. prům.* **26**, 1980, No. 10, pp. 219—222.

The authors outline a reliable method which has been elaborated to calculate the concentration of impurities that are present in fermenting liquids and get there with one of the substrates, i. e. with synthetic ethanol. Comparison of theoretical data to the results of accurate laboratory measurements show a reasonable conformity. The article deals also with the relationship existing between the concentration of impurities and duration of fermentation process.

**Rosák, J. - Pelechová, J. - Krumphanzl, V.: Berechnung der Konzentrationen der Verunreinigungen im Medium im Verlauf der Fermentation.** *Kvas. prům.* **26**, 1980, No. 10, S. 219—222.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methodik zur Berechnung der Konzentrationen der Verunreinigungen in der Fermentationsflüssigkeit ausgearbeitet, die mit dem Substrat, d. i. mit dem synthetischen Äthanol, in das Medium übergehen. Die Theorie der Berechnung wurde mit den Ergebnissen der Laboratoriumsmessungen verglichen, wobei eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Auf praktischen Berechnungen wurde weiter der Verlauf der Konzentrationen der Verunreinigungen in Abhängigkeit von der Zeit für Betriebsfermentationen demonstriert.