

1. del af artiklen "Hvad er en god bio-kemiingeniør" blev bragt i Dansk Kemi nr. 11, 2015.

Hvad er en god "bio-kemiingeniør"?

I artikel 1 beskrev jeg arbejdsområdet for "bio-ingeniøren", hvor fysiologi, kombineret med ideer hentet fra metabolske netværk, kan omsættes til forbedring af processens *udbytte* og *produktivitet*. Kemiingeniørens særlige styrke ligger imidlertid i udvikling af *apparaturdesign* og *industriel procesdesign*. Dette kan føre til både lavere kapitalomkostninger og lavere direkte procesudgifter.

Af John Villadsen, Institut for Kemiteknik, DTU

De følgende to eksempler illustrerer, hvordan kemiingeniørens kernekompetencer bør kunne bruges hertil.

Det første eksempel handler om fremstilling af ethanol fra halm og andre biprodukter fra landbruget. Det belyser, hvordan kontinuert adskillelse af ethanol fra vand burde kunne ske ved et forholdsvis lavt energiforbrug, et emne der behandles i mange patenter. Forhåbentlig kan virkeliggørelse af sådanne ideer gøre 2nd generation ethanol-fremstilling reelt bæredygtig, selvom n-butanol og iso-butanol nok vil være økonomisk mere bæredygtige slutprodukter.

Det andet eksempel illustrerer, hvordan opsplitning af et givet reaktorvolumen V i flere mindre volumener, $V_1, V_2, \dots$ vil føre til lavere kapitalomkostninger og en langt større robusthed overfor variationer i fødestrømmen til anlægget. Dette eksempel er af særlig interesse for spildevandsrensning.

Forslag til et bedre "biomasse til ethanol"-anlæg
"Samtidig saccharificering og fermentering", SSF, er en måde, hvorpå inhibition, først og fremmest forårsaget af cellobiose, kan forhindres, idet slutproduktet fra hydrolyseprocessen, glukose, kan fjernes næsten momentant ved samtidig fermentering og hydrolyse. Føden til bioreaktoren skal være "en lind grød" af delvist hydrolyseret biomasse, og i reaktoren skal den enzymatiske hydrolyse ske med omtrent samme hastighed som fermenteringen af frigjort glukose for at få en kontinuert proces. Desværre er temperaturoptimum for hydrolyse væsentligt højere ($\sim 50^\circ\text{C}$), end for fermenteringsprocessen med gær ($\sim 30^\circ\text{C}$) – men denne forhindring omgås formentlig snart gennem udvikling af gær, der fungerer fint ved $45\text{--}50^\circ\text{C}$ [3]. Separation af ethanol fra vand medfører dog stadig et stort energitab.

Betragt en proces, hvor reaktoren hele tiden holdes på et konstant ethanolniveau, for eksempel 3 mol/L ($= 13.8\text{ wt } \%$ $= 17.7\text{ vol } \%$). Lad fermenteringstemperaturen være 30°C , og totaltrykket $P = 0.5\text{ atm}$.

Molbrøken af ethanol i væskefasen er $x_{\text{et}} = 3/55 = 5.45 \cdot 10^{-2}$. Gasfasen har i ligevægt med væskefasen en ethanolmolbrøk på

$$y_{\text{et}} = \gamma_{\text{et}} x_{\text{et}} \frac{\pi_{\text{et}}}{P},$$

hvor γ_{et} er aktivitetskoefficienten for ethanol i vand ved et givet x_{et} , og π_{et} er damptrykket af ren ethanol over vand ved 30°C .

γ_{et} og π_{et} (mmHg) kan findes i tabeller.

$y_{\text{et}} = 4.8 \cdot 0.0545 \cdot 74/380 = 5.1 \cdot 10^{-2}$, mens

$y_{\text{H}_2\text{O}} = 2.15 \cdot 0.945 \cdot 32/380 = 0.171$ ved 30°C .

Vi ønsker en produktivitet på $2.5\text{ kg ethanol/m}^3\text{ medium/h}$.

Denne produktion kan opnås med en konstant koncentration af ethanol i mediet på 3 M ved at blæse v mol tør luft (eller en anden inert) gennem mediet ved 30°C og 1 atm totaltryk. Gassen, der forlader reaktoren ved et totaltryk på 0.5 atm , har $y_{\text{et}} = 0.051$ og $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.171$. Efter kondensation af ethanol og vand fås et kondensat med $x_{\text{et}} = 0.051/(0.171 + 0.051) = 0.229$. Den nødvendige gasstrøm er $v = 2.5/(46 \cdot 0.051) = 1.065\text{ kmol/m}^3\text{ medium/h} = 26.5\text{ m}^3\text{ gas/m}^3\text{ medium/h}$ ved 30°C og 1 atm . Produktion af $2.5\text{ kg ethanol/m}^3\text{ medium/h}$ giver en samtidig produktion af $0.027\text{ kmol CO}_2/\text{m}^3\text{ medium/h} = 0.68\text{ m}^3/\text{m}^3\text{ medium/h}$.

Derfor behøves kun $\sim 26\text{ m}^3$ inert gas/ m^3 medium/h blæst gennem reaktoren.

Det fra reaktorens indhold af urenheder og fast biomasse befriede kondensat har en ethanolkoncentration 65% højere end koncentrationen i mediet. Det kan videre opkoncentreres, for eksempel i et flerlegemeapparat, eller bedre: Man kan med en organisk fase ekstrahere ethanol fra kondensatet og gendanne opløsningsmidlet ved destillation, formentlig med en betydelig varmebesparelse grundet den lavere fordampningsvarme for opløsningsmidlet. Væskefasen, der kontinuert forlader reaktoren, kan recirkuleres til reaktoren efter frafiltrering af faststoffet.

Kan fermenteringen ske ved 50°C ved anvendelse af en varmetolerant gær, indeholder kondensatet fra strippingen selvfølgelig forholdsvis mere ethanol, og v formindskes tilsvarende.

Grundig modellering støttet af pilotforsøg kunne vise, om den ovenfor beskrevne fremgangsmetode ville give en følelig besparelse i oprensningssomkostningerne. Hvis sådanne forsøg er beskrevet i den åbne litteratur, er de ikke bekendt for mig.

Opkobling af procesanlæg - optimal procesdesign

Det sidste eksempel på optimalt reaktordesign refererer mest til besparelser i kontinuerte vandrerensingsanlæg. Eksemplet vil vise, at en passende opdeling af det til rådighed værende reaktorvolumen i mindre reaktorer af samme størrelse kan give langt større fleksibilitet i anlægget, samtidig med at rensningen af vandet kan ske til et lavere BOD-niveau og med lavere driftsomkostninger.

Anlægget består af to omrørte tankreaktorer, hver på $V = 20 \text{ m}^3$. Med dette skal man kontinuert rense spildevand, der indeholder $s_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ af en forurening S. Kinetikken for rensningsprocessen er:

$$q_x = \frac{\frac{4}{3} S}{s + 4 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \times (\text{mg X dannet (L spildevand)}^{-1} \text{ h}^{-1}) = \frac{D \cdot (x_{\text{ud}} - x_0)}{D \cdot (x_{\text{ud}} - x_0)} \quad (1)$$

$[s, x]$ (mg L^{-1}) er koncentrationen af henholdsvis S og X både i udløbet (x_{ud}) fra en vel omrørt tankreaktor og i selve tanken (x). x_0 er biomassekoncentrationen i indløbet til tanken. Kinetikken er beskrevet ved et Monod-udtryk, med Monod-konstant $K_m = 4 \text{ mg L}^{-1}$ og maksimal hastighed $k = 4/3 \text{ h}^{-1}$. Der er ingen biomasse i indløbet til anlægget, men i serielt forbundne reaktorer er $x_0 > 0$ for reaktor 2, 3...

"Fortyndingshastigheden $D (\text{h}^{-1})$ " = v/V angiver, hvor stor en mængde spildevand $v \text{ m}^3$, der per time ledes gennem hver m^3 af anlægget. Hvis der ikke er biomasse i indgangen til reaktoren, er $D = q_x/x$, den *specifikke dannelseshastighed* af biomasse ($\text{mg X dannet (mg X)}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

For $s_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ og $x_0 = 0$ ser man ved indsætning i (1), at anlægget overbelastes, når

$$D = \frac{v}{V} > \frac{\frac{4}{3} \cdot 60}{60 + 4 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} = 1.25 \text{ h}^{-1},$$

idet man herved overskrider den hastighed, hvormed anlægget kan danne biomasse. Resultatet er, at biomassen efterhånden skylles ud og rensningsprocessen går i stå.

Af (1) kan man også bestemme den optimale rensningshastighed q^{max} . Med $x = x_0$ i indløbet til anlægget vil $x = x_0 + Y_{sx} (s_0 - s)$, hvor Y_{sx} = udbyttekoefficienten af biomasse på S. Y_{sx} sættes til 0.10 mg X/mg S .

Man finder let q_x^{max} ved differentiation af (1) med hensyn til s. Resultatet er

$$q_x^{\text{max}} = [(\sqrt{1+a} - \sqrt{a})^2 s_0 Y_{sx} k],$$

hvor $a = K_m/s_0$. q_x^{max} opnås, når $s/s_0 = -a + \sqrt{a + a^2}$

I taleksemplet er $a = 4/60 = 1/15$, og s/s_0^{opt} er $1/5$, der opnås, når

$$D = D^{\text{opt}} = \frac{\frac{4}{3} \cdot 12}{12 + 4} = 1 \text{ h}^{-1}$$

$$q_x^{\text{max}} = D^{\text{opt}} Y_{sx} (s_0 - s^{\text{opt}}) = 0.1 \cdot (60 - 12) = 4.8 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}, \text{ eller}$$

$$x = x_0 + Y_{sx} (s_0 - s) = 4.8 \text{ mg L}^{-1}, \text{ når } x_0 = 0.$$

Lad os herefter undersøge, hvordan $v = 20, 40$ eller $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ bedst behandles i de to tankreaktorer på hver 20 m^3 .

$v = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

Anlægget er groft overdimensioneret. Med kun én 20 m^3 tank opnås optimal rensning, idet $D = v/V = 1 \text{ h}^{-1}$ og $s = 12 \text{ mg L}^{-1}$.

Hvis man sender $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ til hver 20 m^3 tank, bliver for hver tank $D = 0.5 \text{ h}^{-1}$ og udløbet fra begge reaktorer har

$$s = \frac{D \cdot K_m}{k - D} = \frac{0.5 \cdot 4}{\frac{4}{3} - 0.5} = 2.4 \text{ mg L}^{-1}$$

$v = 40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

Nu vil man ved at placere de to reaktorer *parallel* opnå, at de begge fungerer optimalt og $[s, x] = [12, 4.8] \text{ mg L}^{-1}$. Hvis de derimod placeres i *serie*, opnår man slet ingen rensning. Ligeledes hvilken af reaktorerne, der placeres først, skylles biomassen ud, da $D = 2 \text{ h}^{-1}$, altså større end $D^{\text{max}} = 1.25 \text{ h}^{-1}$. Her kan man imidlertid opdele den indkommende spildevandsmængde i to strømme: v_1 , der fødes til tank 1 og v_2 , der fødes mellem de to reaktorer. Intuitivt bør den første reaktor producere mest mulig biomasse, og derfor bør v_1 være $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Til den anden reaktor strømmer nu $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ med $s_1 = (12 + 60)/2 = 36 \text{ mg L}^{-1}$ og $x_1 = (4.8 + 0)/2 = 2.4 \text{ mg L}^{-1}$. For reaktor 2, hvor $v = 40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ er $D = 2 \text{ h}^{-1}$ og x_2 beregnes af

$$\begin{aligned} \text{Produceret biomasse} &= 2 \cdot (x_2 - 2.4) = \frac{\frac{4}{3} s_2}{s_2 + 4} x_2 = \\ &= \frac{\frac{4}{3} (60 - 10 x_2)}{64 - 10 x_2} x_2 \text{ med løsningen } x_2 = 4.8 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

Den samme (optimale) løsning fås ved parallel og seriel opstilling af reaktorerne. Enhver anden fordeling af $v = 40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ end den ligelige giver et større s_2 , og den intuitive betragtning ovenfor bekræftes.

$v = 60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

Her er anlægget groft underdimensioneret. Parallel opstilling af de to 20 m^3 reaktorer nytter ikke, da D for hver tank er større end $D^{\text{max}} = 1.25 \text{ h}^{-1}$. Den fornuftigste løsning er at sende 20 m^3 spildevand helt udenom anlægget. Nu arbejder begge reaktorer optimalt, og $s_2 = (12 \cdot 40 + 60 \cdot 20)/60 = 28 \text{ mg L}^{-1}$. Den serielle opstilling af reaktorerne vil altid virke, når den første reaktor ikke overbelastes. Intuitivt vil man lade denne arbejde så godt som muligt, altså sendes $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ til den første reaktor og resten tilsættes mellem de to reaktorer. Dette giver $[s_1, x_1] = [44, 1.6]$, hvorefter $[s_2, x_2]$ beregnes af (2) med $D = 3 \text{ h}^{-1}$. Resultatet er $[s_2, x_2] = [33.5, 2.65]$, og en vilkårlig anden fordeling af spildevand til de to reaktorer giver et endnu dårligere resultat. Nu synes det bedste serielle arrangement at være dårligere end et parallelt arrangement med $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ledt udenom anlægget. Hvis $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ også ledes uden om de serielt arrangerede reaktorer fås imidlertid $s_2 = (12 \cdot 40 + 60 \cdot 20)/60 = 28 \text{ mg L}^{-1}$, ligesom når reaktorerne arbejder parallelt. Konklusionen er, at for det *underbelastede* anlæg vil et serielt arrangement af de to reaktorer altid

give den bedste rensning af spildevandet ("man nærmer sig en plug-flow behandling, hvilket altid er bedst, når reaktant-koncentrationen s er lille"). Når anlægget er *underdimensioneret*, vil det bedste flowdiagram for ►



Rettelser til artiklen i Dansk Kemi nr. 11, 2015, side 11-14

- side 11, første spalte, 2 linie fra neden: I stedet for "polyesteren Sonoraden måske den største" – skal der stå "polyesteren Sonora, den måske største".
- side 14, første spalte, 2 linie fra neden: I stedet for "Bio Ambers" skal der stå "Bio Amber".
- side 14, første spalte, sidste linie i afsnittet "Valg af produktionsorganisme" – skal der stå "skal konverteres til BDO [4]" i stedet for "skal konverteres til BDO [3].

Vi beklager fejlen.

både parallel og seriel opstilling af reaktorerne give samme resultat.

$v = 60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ koblet med recirkulation af biomasse i reaktor 2 af to serielt opstillede 20 m^3 reaktorer

Ved recirkulation af biomasse vil man altid forøge kapaciteten af en given bioreaktor. Som beskrevet i [1] vil man ved placering af et sættekar (en "settler") efter reaktoren opnå, at biomassen i bunden af settleren har en højere koncentration af biomasse, end den der fås i udløbet fra reaktoren. Ved recirkulation af væske + biomasse fra bunden af settleren til indgangen

af reaktoren kan man opnå en højere biomassekoncentration i denne, og da biomasseproduktionen er proportional med x også en bedre rensning af spildevandet.

I eksemplet med $v = 60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ vil man, ved op-koncentration af biomasse i settleren med en faktor $\beta = 11/8$ og recirkulation af $R \cdot 60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, hvor $R = 4/3$ opnå, at s_2 bliver 12 mg L^{-1} , snarere end 33.5 mg L^{-1} , det bedste resultat opnået ovenfor uden at lede spildevand udenom i det serielt arrangerede anlæg [2].

Hvad hele det sidste eksempel viser er, at der findes utallige varianter af et procesdesign. Ved simpel modellering af varianter af et basis-design kan man opnå en betydelig forbedring af anlæggets ydeevne.

Opgaver af denne art bør kunne løses af kemiingeniører, der herved bruger fagets kernediscipliner til at hjælpe også bioindustrien frem mod mere konkurrencedygtige processer.

Referencer

To lærebøger [1] og [2] er anvendt til inspiration for de her beskrevne eksempler: Nye ideer kan forbedre både processer og apparatur i bioindustrien. Referencen [3] indeholder yderligere information om gær, der tåler en arbejds-temperatur på ca. 50°C .

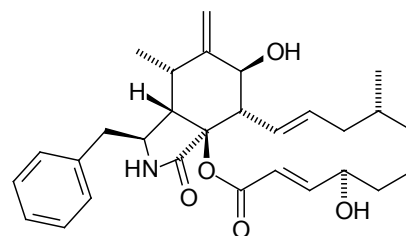
1. Villadsen, J, Nielsen J, og Lidén G (2011). *Bioreaction Engineering Principles*. 3rd edition, Springer Verlag.
2. Villadsen (editor), 2016. *Fundamental Bioengineering*. Wiley – VCH, Advanced Biotechnol. Series, Vol 1.
3. Caspeta, L, Chen, Y, Ghiaci, P, Feizi, A, Buskov, S, Hallström, BM, Petranovic, D, and Nielsen J (2014). Biofuels. Altered sterol composition renders yeast thermotolerant. *Science*, 346 no 6205: 75-78.



Nyt om ...

... Kampen mod rynkerne

Ethvert kosmetikfirma med respekt for sig selv sender med jævne mellemrum nye cremer mod alderens rynker på markedet. Rynker skyldes, at hudcellerne bliver stivere og vokser sig større, når vi ældes, og dette giver anledning til rynkerne. Amerikanske forskere har nu vist, at cremer indeholdende cytochalasin B reducerer størrelsen af hudceller med 50%, når de anvendes på mus. Musene fik en glattere hud end mus behandlet med en neutral creme. Cytochalasin B er et mykotoxin, der produceres af svampen *Helminthosporium dematioidum*. Selv om cytochalasin B er toksisk, synes det ikke at have



CYTOCHALASIN B

nogen bivirkninger på musene eller fremkalde forandringer i underhuden.

Carl Th.

Recovery of Aging Related Size Increase of Skin Epithelial Cells: *In vivo* Mouse and *In vitro* Human Study. *PLOS One* 2015, 10(3), DOI: 10.1371/journal.pone.0122774.