



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI

**FACULTATEA Chimie aplicată și știința materialelor
CATEDRA Departamentul Inginerie Chimică**

Nr. Decizie Senat 623 din 23.11.2020

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

CONTROLUL PROCESELOR ANAEROBE DE LA OBȚINEREA UNOR BIOCOMBUSTIBILI

(Cuvinte-cheie: fermentație ABE, modelare statistică, membrane APV-BC, biocombustibili)

Autor: Ing. Patrichi Claudia Ana Maria

Conducător științific: Prof. dr. ing. Tănase Dobre

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU	de la	Universitatea Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Tănase DOBRE	de la	Universitatea Politehnica București
Referent	Prof. Dr. Ing. Claudia MUNTEAN	de la	Universitatea Ovidius Constanța
Referent	Conf. Dr. Ing. Adina GAVRILĂ	de la	Universitatea Politehnica București
Referent	Prof. Dr. Ing. Alexandru OZUNU	de la	Universitatea Babeș-Bolyai Cluj Napoca

**BUCUREȘTI
2020**

CUPRINS

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE	7
CAPITOLUL 2. BIOCOMBUSTIBIL DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ. GENERALITĂȚI. ANALIZĂ TEHNOLOGICĂ	9
2.1 BIOCOMBUSTIBILI DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ	9
2.1.1 Pământul și energia solară	9
2.2 SURSE ȘI POLITICI ENERGETICE ÎN DEZVOLTAREA INDUSTRIALĂ.....	11
2.3 STRATEGIA ENERGETICĂ A ROMÂNIEI.....	13
2.4 IMPORTANȚA BIOCOMBUSTIBILILOR ȘI CLASIFICAREA LOR.....	15
2.4.1 Starea actuală a producției de biocombustibili în România.....	18
2.5 CÂND SE TERMINĂ COMBUSTIBILII FOSILI?.....	21
2.6 BIOCOMBUSTIBILII: BIOBUTANOL, BIOETANOL ȘI BIOGAZ ȘI CONTROLUL PROCESELOR ANAEROBE.....	22
2.6.1 Aspecte generale privind producerea biobutanolului (butanol de fermentație).....	23
2.6.2 Aspecte generale privind producerea bioetanolului (etanol de fermentație).....	37
2.6.3 Biogazul combustibil de fermentație.....	48
2.7 CONCLUZII.....	55
Referințe Bibliografice.....	57
CAPITOLUL 3. CUPLAREA SEPARĂRII CU MEMBRANE CU FERMENTAȚIA ALCOOLICĂ.....	63
3.1 CONTROLUL FERMENTAȚIEI ALCOOLICE PRIN CUPLAREA ACESTEIA CU PERVAPORAȚIA	63
3.2 MEMBRANELE DE PERVAPORAȚIE PVA-BC PE SUPORT.....	63
3.2.1 Partea experimentală	66
3.2.1.1 Materiale	67
3.2.1.2 Pregătirea membranei.....	67
3.2.1.3 Teste de pervaporare.....	68
3.2.1.4 Calculul pervaporării.....	70
3.2.1.5 Rezultate și discuții.....	71
3.3 MODELAREA FERMENTAȚIEI GLUCOZEI LA ETANOL CUPLATĂ CU PERVAPORAȚIA.....	80
3.3.1 Modelarea fermentării etanolice cuplată cu o treaptă de pervaporație.....	81
3.4 INTRODUCERE ÎN PROBLEMA CUPLĂRII FERMENTAȚIEI CU PERVAPORAȚIA.....	82
3.4.1 Modele în fermentația etanolică cuplată cu pervaporația.....	83
3.4.1.1 Fluxul și selectivitatea membranei pentru pervaporarea soluțiilor diluate de etanol.....	83
3.4.1.2 Modelarea reactorului de fermentare a etanolului.....	85
3.4.1.3 Cinetica fermentației.....	86
3.4.1.4 Schema procesului și modelul bioreactorului.....	88
3.4.1.5 Fluxul total al dispozitivului de ultrafiltrare.....	90

3.4.1.6	Modelul procesului cuplat.....	91
3.4.2	Rezultate și discuții.....	92
3.5	CONCLUZII.....	97
	Referințe Bibliografice.....	99
CAPITOLUL 4.	MODELAREA SCHEMELOR DE CONTROL A FERMENTAȚIEI ABE PENTRU CONTROLUL EFECTELOR DE INHIBIȚIE PRIN PRODUS.....	104
4.1	LOCUL BIOBUTANOLULUI ÎN CATEGORIA BIOCOMBUSTIBILOR.....	104
4.2	UTILIZAREA BUTANOLULUI DREPT BIOCOMBUSTIBIL.....	105
4.3	AVANTAJELE ȘI DEZAVANTAJELE UTILIZĂRII BUTANOLULUI.....	105
4.4	CONSIDERAȚII PRIVIND EXPRIMAREA ANALITICĂ A SINTEZEI ABE.....	106
4.4.1	Substrat, Sisteme de microorganisme, Biomasă, Productivitate.....	107
4.4.2	Cinetica procesului de sinteză ABE.....	109
4.4.3	Reactoare pentru sinteza ABE.....	113
4.4.4	Sinteza ABE în regim semicontinuu cu antrenare cu gaz.....	114
4.4.5	Exemple de simulare a funcționării sintezei ABE, fed-batch cu stripare.....	118
4.4.6	Formularea problemei de optimizare.....	123
4.5	CONCLUZII.....	132
	Referințe Bibliografice.....	133
CAPITOLUL 5.	BIOGAZ PRIN FERMENTARE ANAEROBĂ ÎN INSTALAȚIILE DE EPURARE A APELOR UZATE.....	135
5.1	INTRODUCERE ÎN OBȚINEREA BIOGAZULUI PRIN FERMENTARE ANEROBĂ.....	135
5.2	EPURAREA APELOR UZATE.....	136
5.2.1	Epurarea biologică cu nămol activ.....	137
5.2.2	Caracteristici ale nămolurilor de fermentație de la epurarea aerobă.....	139
5.2.3	Fermentarea nămolurilor.....	139
5.2.4	Compoziția nămolului activ.....	141
5.2.5	Formarea flocoanelor de nămol activ.....	142
5.2.6	Formarea nămolului activ în instalații.....	143
5.2.7	Tratarea nămolurilor.....	144
5.2.7.1	Îngroșarea nămolului.....	144
5.2.7.2	Deshidratarea nămolurilor.....	145
5.3	PRODUCEREA, STOCAREA ȘI UTILIZAREA GAZULUI DE FERMENTARE.....	145
5.3.1	Metantancuri.....	146
5.3.2	Captarea gazului de fermentare în metantanc.....	147
5.3.3	Instalații de recirculare în metantanc.....	147
5.3.4	Instalații de încălzire a nămolului.....	148
5.3.5	Rezervor stocare biogaz (gazometru).....	149
5.3.6	Dispozitive de siguranță.....	150
5.4.	PARTEA EXPERIMENTALĂ LA INSTALAȚIA DE TRATARE APE UZATE	151
5.5	CONCLUZII.....	155
	Referințe Bibliografice.....	156
CAPITOLUL 6.	CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE.....	158
	Listă de publicații.....	161

CAPITOLUL 1

Introducere

În lucrarea de față a fost abordată problema controlului prin metode mai simple sau mai complicate a obținerii biocombustibililor de fermentație. Acest domeniu al biocombustibililor de fermentație este de mare interes în lume, direcțiile actuale de dezvoltare fiind orientate pe surse de energie regenerabilă și tehnologii, inclusiv de genetică de noi microorganisme fermentative, ce presupun un consum energetic scăzut, dar și o sustenabilitate pe termen lung.

Într-o lume preocupată din ce în ce mai mult de a economisi resurse, de a le conserva pe cele existente și de a lăsa în urmă un mediu cât mai puțin modificat de acțiunea umană distructivă, microorganismele, altă dată considerate dușmani de temut, pot fi acum aliați de nădejde. Acestea pot reprezenta o alternativă viabilă într-o multitudine de bioprocese mergând de la producerea de biosurfactanți la epurarea apelor reziduale și chiar la sinteza de biosolvenți.

Procesele ce au loc la interfața gaz-lichid sunt procese complexe și în general greu de studiat. Când aceste procese implică și acțiunea microorganismelor, provocarea dar și dificultatea cercetării se amplifică.

Bioetanolul este cel mai important biocombustibil produs prin fermentarea zaharurilor din diferite specii de biomasă. În această lucrare se propune, într-unul din capitole, un proces cuplat pentru recuperarea bioetanolului obținut din fermentarea zaharurilor cu drojdii din clasa *Saccharomyces Cerevisiae*.

Datorită complexității temei abordate, au fost selectate două direcții majore pe care s-a axat atât studiul de literatură cât și cercetarea experimentală.

O primă direcție constă în stabilirea unor modele matematice ale bioprocесelor, ea fiind particularizată la un proces anaerob, respectiv fermentația ABE. Scopul principal a fost atingerea unui grad superior de detaliere și înțelegere al unui bioproces anaerob cuplat cu separarea in situ a produșilor de reacție. Pentru atingerea acestui scop s-a pornit în structurarea părții teoretice de la modelarea bioprocесelor, în general, și respectiv de la nevoia de a asocia un model matematic unui fenomen complex, având în vedere gradul de complexitate a acestor modele. Stabilirea complexității modelului se face ținând seama de scopul urmărit în urma implementării modelului. Particularizarea s-a realizat pentru un bioproces anaerob important în ceea ce privește producerea biocombustibililor, respectiv biosinteza ABE (acetonă-butanol-etanol), privit ca un proces semicontinuu ce are loc într-un bioreactor cu amestecare.

Provocarea a survenit ulterior din încercarea de a cupla acest bioproces, în cadrul căruia apare inhibiția prin produșii de reacție, respectiv butanolul, cu un proces de separare și recuperare a solvenților in situ. În vederea îndepărtării butanolului care deși este de dorit ca produs, reprezintă și principalul inamic al populației microbiene, care este sensibilă la toxicitatea acestui solvent, s-a procedat la cuplarea procesului cu separarea prin antrenare cu gaz a celor trei solvenți.

A doua direcție de cercetare atât a literaturii de specialitate cât și a cercetărilor experimentale a fost de obținere a membranelor tari din alcool polivinilic (PVA)-bioceluloză (BC) pe suport ceramic și a determinării fluxului total de permeat, respectiv a selectivității acestora în sistemul etanol-apă. Se acordă o importanță deosebită și stabilirii modelului matematic al procesului cuplat cu două trepte de pervaporație pentru obținerea etanolului concentrat. Informațiile fiind axate pe problema modelării, simulării și chiar optimizării

acestei proceduri, în mod particular atunci când se utilizează bioreactor de tip batch respectiv fed-batch.

În toate cele trei procese abordate în lucrare bioreactorul este echipamentul de a cărui construcție, exploatare și control depinde productivitatea.

Bioreactoarele cu amestecare furnizează viteze de transfer ridicate atât pentru masă cât și pentru căldură, dar și o amestecare excelentă a mediului de reacție. În aceste sisteme există un mare număr de variabile ce influențează transferul de masă și amestecarea. Dintre acestea cele mai importante fiind: viteza agitatorului, numărul de amestecătoare și debitul de gaz utilizat.

Una din etapele cercetării experimentale are ca obiectiv studierea obținerii de biogaz și controlul producerii acestuia în instalații.

În această lucrare se prezintă descrieri, date generale și experimentale privind funcționarea unui proces cuplat „epurare biologică ape uzate - generare biogaz din nămol activ” într-o instalație mare, de până la 500000 m³/zi ape menajere și pluviale, caracteristică unui oraș mare.

CAPITOLUL 2

Biocombustibil de fermentație anaerobă. Generalități. Analiză tehnologică

Bioetanolul, biobutanolul și biogazul sunt cei trei combustibili de fermentație anaerobă, de mare interes economic în contextul energetic actual. Capitolul de față insistă pe fixarea contextului energetic și arată locul acestor combustibili în cadrul acestuia.

2.6 Biocombustibilii: biobutanol, bioetanol și biogaz și controlul proceselor anaerobe

În deschiderea acestui paragraf revenim la idea dualității folosirii combustibililor fosili la producția de energie și pentru susținerea transportului, de orice fel ar fi el. Acum în lume primul motiv de îngrijorare energetică cauzat de utilizarea pe scară largă a combustibililor fosili, formați și depozitați în subteran timp de milioane de ani, este acela că vegetația actuală de pe Pământ nu poate să trateze prin fotosinteză dioxidul de carbon emis. Rezultatul este efectul de seră, cu modificările climatice în consecință. Schimbările climatice atribuite emisiilor crescute de CO₂ și alte gaze cu efect de seră obligă umanitatea să dezvolte surse alternative de energie. Resursa la îndemână este biomasa, fie proaspătă, fie reziduală, ce trebuie procesată astfel ca să devină efectiv utilizabilă ca vector energetic.

Al doilea motiv pentru care omul trebuie să se îndrepte către resursele de energie regenerabilă este legat de explozia demografică ce amplifică preocuparea, impusă de altfel de cerințele celei de a patra revoluții industriale, de epuizarea rezervelor generale de petrol [30]. Se poate da ca exemplu faptul că cele zece mari economii ale lumii (S.U.A, China, Germania, Anglia, Franța, Italia, India, Brazilia, Rusia, Canada) cu anumite excepții (S.U.A, Rusia, Brazilia), cât și cea mai mare parte a altor națiuni, depind de petrol. Consecințele unei disponibilități inadecvate de petrol ar putea fi astfel extrem de severă. Prin urmare acest motiv aduce numeroase stimulente în explorarea surselor alternative de energie.

Din cei patru biocombustibili universal recunoscuți și anume biodisel, bioetanol, biobutanol și biogaz, ultimii trei au în comun că ei rezultă din fermentația unor substraturi bio ca sursă de carbon. Se mai poate adăuga că bioetanolul și biobutanolul au ca substrat zaharurile fermentabile. Înainte de a puncta ce au în comun cele trei procese de fermentație și la ce

elemente se referă controlul acestora, în cele ce urmează se aduc în atenție datele de caracterizare primară și de interes ingineresc a fiecărui proces.

2.6.1 Aspecte generale privind producerea biobutanolului (butanol de fermentație)

Microorganisme în sinteza ABE. La modul general sistemele bacteriene din clasa Clostridia, gram pozitive în formă de tijă, cu sporulare și multiplicare în condiții anaerobe tipice, conțin clase cu comportare de generare solvenți (acetonă, butanol, etanol). Mai concret reprezentantul de frunte al acestei clase de microorganisme *Clostridium acetobutylicum* este un bacil gram pozitiv ușor de găsit în sol și în alte medii, mezofil cu domeniu de activitate 10-60°C și zaharharitic (poate descompune zahărul). Speciile clostridia generatoare de solvenți pot utiliza o mare varietate de substraturi, de la monozaharide simple ca pentozele (fructoza) și hexozele (glucoza) la polizaharide mai mult sau mai puțin complexe [31]. Cum este știut creșterea bacteriilor (multiplicarea bacteriilor) are în general nevoie de surse de azot, astfel că extractul de drojdie, bogat în proteine, este folosit pentru o bună creștere și o bună producție de solvenți. Multiplele rețete pentru medii de cultură arată că cerințele de nutrienți pentru creșterea bacteriană de clostridii nu sunt complicate. O caracteristică specifică a producerii de solvenți (ABE) de sistemele bacteriene clostridiale, caracteristică întâlnită și la fermentația cu producere de biogaz (metanogeneză) și chiar la fermentația alcoolică, este aceea că procesul de fermentație decurge, așa cum arată Figura 2.9, în două etape. Prima etapă este numită etapa acidogenică, în timpul căreia sistemele de enzime ale bacteriilor clostridiene activează calea de formare a aciziilor acetat și butirat astfel că hidrogenul și dioxidul de carbon sunt produse majoritare. În raport cu curba creșterii celulare [36], etapa acidogenă apare, de obicei, în timpul fazei de creștere (multiplicare) exponențială a sistemului bacterian [37].

A doua etapă în fermentație este etapa numită solventogenă, în timpul căreia se reasimilează acizii spre a fi utilizați în producția de acetonă, butanol și etanol (sau izopropanol în loc de acetonă în unele cazuri de utilizare a culturii *Clostridium Beijerinckii*). Trecerea de la etapa acidogenică la cea solventogenică este rezultatul unei schimbări dramatice în tiparul de exprimare genetică, în sensul că la nivel celular în *Clostridium Acetobutylicum* apare transcrierea de producere a enzimelor solventogenice (enzime nominalizate pe liniile continue ce caracterizează evoluția solventogenezei în schema metabolică dată în Figura 2.9).

Cu referire la cele 17 reacții chimice enzimatice notate în Figura 2.9 (aici numele enzimei ce susține o reacție este scris cu gri), ce au loc în celule bacteriei, este de precizat că ele sunt susținute din punct de vedere energetic și reactiv de prezența (ex : Glucoza + NAD $\xrightarrow{\text{ATP}}$ Acid piruvic + NADH) și producerea (ex :Acetil trifosfat $\xrightarrow{\text{acetat kinaza}}$ Acid acetic + ATP) de acid adenozin trifosforic (ATP), de participarea proteinei Coenzima A (CoA) și de sisteme redox la nivel celular prin trecerile în formă H a nicotin-amidei-dinucleotidei (NAD $\xrightleftharpoons{\text{H}^+, \text{e}^-}$ NADH) respectiv nicotin-amidei-dinucleotidei-fosfat (NADP $\xrightleftharpoons{\text{H}^+, \text{e}^-}$ NADPH).

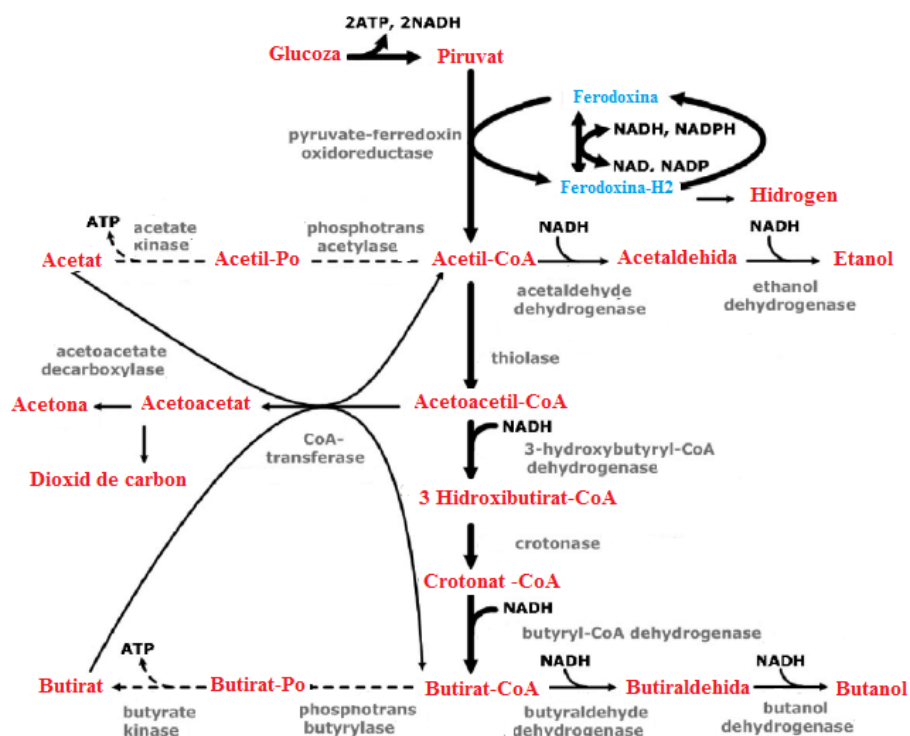


Figura 2.9 Schema procesului metabolic de obținere a solvenților ABE cu sistemul *Acetobutylicum Clostridium* (cu linie punctată reacții din etapa acidogenică, cu linie continuă reacții din etapa solventogenică)

Dacă se acceptă că trecerea glucozei (reactant) și a tuturor metaboliților celulari prin membrana celulară este rapidă atunci procesele enzimatice din celulă determină viteza globală a procesului. Se acceptă că fiecare din cele 17 reacții enzimatice urmează o cinetică Michaelis Menton [38]. Modelul cinetic din celulă se exprimă prin relația (2.8), unde c_{Si} este concentrația speciei i (cu roșu în Figura 2.9) implicată în proces, iar $v_{Rmax\ i}$ și k_{Mi} sunt viteza maximă caracteristică reacției enzimatice și respectiv constanta Michaelis Menton a acesteia.

$$v_{Ri} = -\frac{dc_{Si}}{dt} = \frac{v_{Rmax\ i} c_{Si}}{k_{Mi} + c_{Si}} \quad i = 1, \dots, 17 \text{ (glucoza, piruvat, ... butanol)} \quad (2.8)$$

Cerințele fermentației. În ce privește cerințele fermentației este de precizat că acestea pot fi influențate de procesarea materialelor înainte de fermentație cât și de procesarea post fermentație a mediului fermentat [39]. Cu privire la fermentația propriu zisă s-a constatat că utilizarea substratului ca exces de carbon împreună cu limitarea azotului (proteinelor) în mediu de fermentație este necesară pentru atingerea unor niveluri ridicate de producție de solvenți.

Pentru că trebuie pus în evidență rolul compoziției mediului de cultură asupra transformării în solvenți a substratului de carbon s-a procedat la colectarea selectivă de date din literatură [42-46] cât și la unele proprii, în care s-a urmărit să se arate influența asupra acestei transformări a concentrației de glucoză (sursă de carbon principală și în același timp sursă de raportare (comparare) față de alte surse principale), de acid butiric (sursa de carbon secundară, de dorit a fi adăugat conform Figura 2.9), a raportului C/N (N este sursa de azot în sinteza celulară de proteine) și a temperaturii. Datele sistematizate se referă la cazul în care sistemul bacterian a fost de tipul *Clostridium Acetobutylicum* (în fapt acest sistem bacterian

are mai multe forme dar au cam toate aceeași comportare) și când pentru fiecare combinație a factorilor de proces prepararea inoculului a fost aproape similară, pH-ul a fost păstrat între 4.8 și 5.8, iar compoziția standard a mediului de cultură a fost conform datelor din Tabelul 2.1.

Tabel 2.1 Compoziție standard pentru mediu de fermentație ABE cu *Clostridium Acetobutylicum*

N.c	Denumirea compusului	u.m	Valoare
1	Inocul clostridium	mL/L	75
2	Glucoza	g/L	50
3	Acid butiric	g/L	5
4	Acetat de amoniu	g/L	2
5	Tripton	g/L	5
6	Extract de drojdie	g/L	2
7	Sulfat de magneziu	g/L	0.3
8	Sulfat de fier heptahidrat	g/L	0.001

Planul experimental ortogonal de ordinul 2 [5] permite punerea în evidență a influenței interacțiunii factorilor precum și pătratelor factorilor asupra celor trei răspunsuri considerate și anume: concentrația de butanol (c_B), raportul dintre concentrația de butanol și cea de acetonă ($r_{BA} = c_B/c_A$) și respectiv concentrația totală de solvenți ($c_{TS} = c_B + c_A + c_E$).

Substrat pentru fermentație. În Figura 2.9, privită până la faza de fermentație unde fermentația etanolică se înlocuiește cu cea butanolică, s-a arătat cât de complex este să ajungi la zaharuri fermentabile, pornind de la resturi vegetale. Asta face ca prețul butanolului ce ar veni pe calea biocombustibilului de generația 3 să fie încă mare. Substratul de fermentație în tehnologia ABE este legat de sistemul bacterian folosit. Există evaluări, inclusiv economice [50], care arată că folosirea tulpinii de *Clostridium Beijerinckii*, pe zaharuri din hidrolizat din făina de porumb, dau o productivitate bună în butanol, undeva între 0.4 - 0.5 g butanol/g echivalent glucoză, la un preț, estimat la nivelul anului 2000, de 0.3 - 0.35 \$/kg butanol brut (neselectat). Arătăm aici că putem să integrăm tehnologia biodiselului cu tehnologia de fermentație ABE prin aceea că glicerina, subprodus de la biodisel, a fost utilizată cu succes ca substrat, parțial respectiv principal, de fermentație [51], unde a ajuns să se obțină o productivitate de 0.35 - 0.45 g biobutanol/g glicerină.

Toxicitatea butanolului pentru sistemul de microorganisme. Una dintre problemele deosebit de importante în fermentația ABE este toxicitatea solvenților asupra sistemului bacterian. Din cei trei solvenți este sigur că doar butanolul este toxic pentru celule în timpul fermentației cu bacterii clostridiene.

La loc de frunte între soluțiile de eliminare a problemei toxicității butanolului asupra sistemului bacterian *Clostridium* stau procedurile tehnologice care se numesc generic recuperare in situ, adică procedurile de îndepărtare, într-un fel sau altul, a butanolului din mediul de fermentație [58,59].

Considerații privind utilizarea ingineriei genetice în sinteza ABE. În 2001 a fost publicată secvența completă a genomului de *Clostridium Acetobutylicum* [60]. Fără a intra în detalii este de arătat că obiectivele ingineriei genetice și respectiv a celei metabolice sunt

acelea de a obține sisteme bacteriene clostridiene care să ducă la o productivitate mai mare în butanol, la o toleranță foarte bună la butanol (să nu fie afectată creșterea bacteriană până la 40 g/L butanol în mediul de cultură), la posibilitatea de folosire a acestora pentru o bază de substrat cât mai mare. Este evident că ingineria genetică trebuie să acționeze asupra sistemului de gene și a combinării lor atât pentru cele ce participă în faza acidogenă a fermentației cât și pentru cele specifice stării ARN-ului în faza solventogenă. În sensul utilizării de sistemul bacterian a unui substrat dur cum este celuloza se arată cum în *Clostridium Acetobutylicum* s-a adus gena responsabilă de consumul de celuloză, *Clostridium Cellulovorans*, respectiv gena care codifică ansamblul de proteine din *Clostridium Celluloliticum* și *Clostridium Thermocellum*. S-a reușit astfel să se consume celuloza nehidrolizată în sinteza ABE, chiar dacă randamentul a fost scăzut [61].

Recuperarea solvenților și procese in situ. Costul ridicat de recuperare a produsului (produșilor) este o altă problemă de mare importanță în majoritatea fabricațiilor bazate pe biotehnologii, inclusiv prin fermentație. În cazul de față solvenții, acetona, butanol și etanol, evident, pot fi separați prin distilare tradițională. Acest procedeu suferă prin faptul că are un cost ridicat, datorat concentrației scăzute de solvenți în mediul de procesat. Pentru a rezolva această problemă a prețului distilării și a răspunde și problemei de toxicitate a butanolului față de sistemul bacterian, s-a trecut, nu doar experimental, la ceea ce se numește separarea solvenților in situ, pe măsura formării lor. Nivelul concentrației de butanol din mediul de fermentație se controlează prin îndepărtarea solvenților din acesta, astfel ca el să nu se afle în domeniul de toxicitate. În același timp acest nivel de concentrație al butanolului în mediu corespunde valorilor mari de productivitate în solvenți. Un prim procedeu [62 - 65] este cel al antrenării cu gaz a solvenților (Figura 2.15).

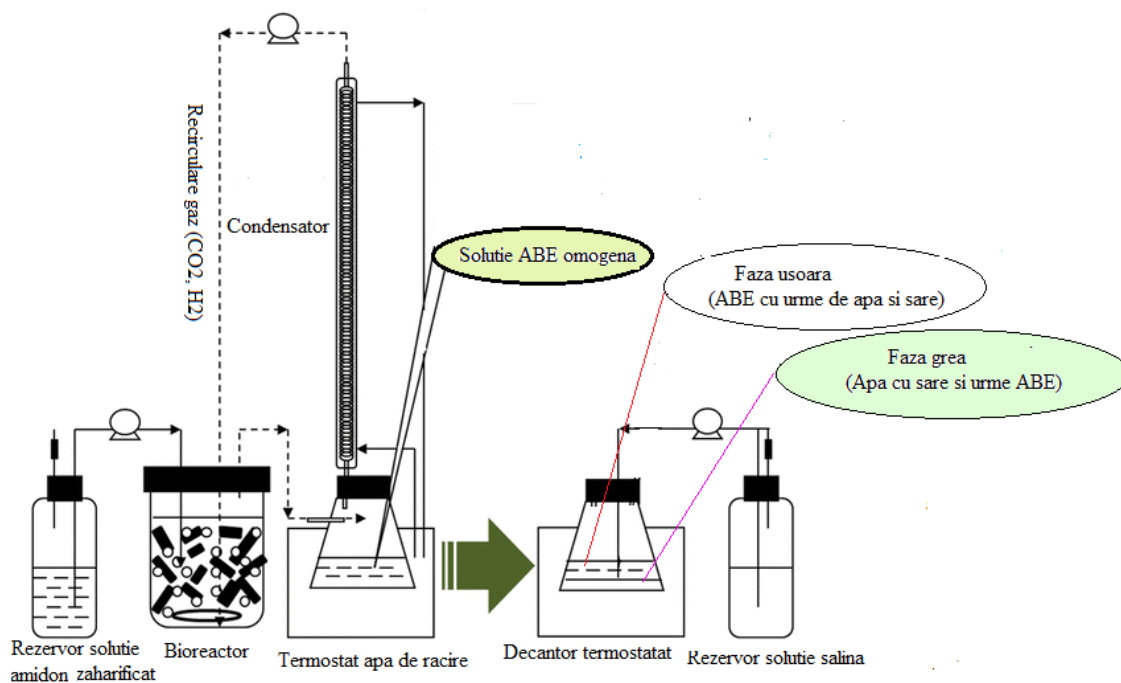


Figura 2.15 Cuplarea fermentației ABE cu antrenarea cu gaz a solvenților și salifierea de separare

Un alt proces foarte studiat și aplicat la toate nivelele de scale-up de proces îl constituie cuplarea fermentației ABE cu pervaporația [66-68]. Pentru că membranele de pervaporație sunt sensibile la colmatarea cu mediu celular între bioreactorul de fermentație și

modulul de pervaporație s-a introdus în acest procedeu un modul de ultrafiltrare (Figura 2.16) care protejează modulul de pervaporație de colmatare și în plus pe calea de recirculare celule se poate interveni astfel ca nivelul de concentrație celulară în bioreactor să fie unul dorit.

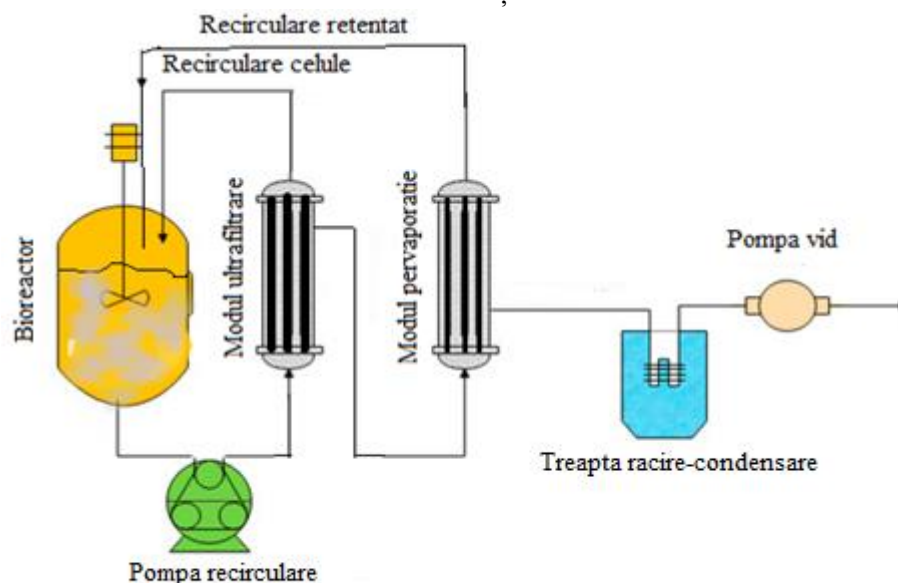


Figura 2.16 Cuplarea fermentației ABE cu ultrafiltrarea și pervaporația cu membrană selectivă de separare a solvenților

Extracția lichid-lichid este o altă tehnică eficientă pentru îndepărtarea solvenților acetonă, butanol și etanol din mediul de fermentare. Schematic procedeu este prezentat în Figura 2.17.

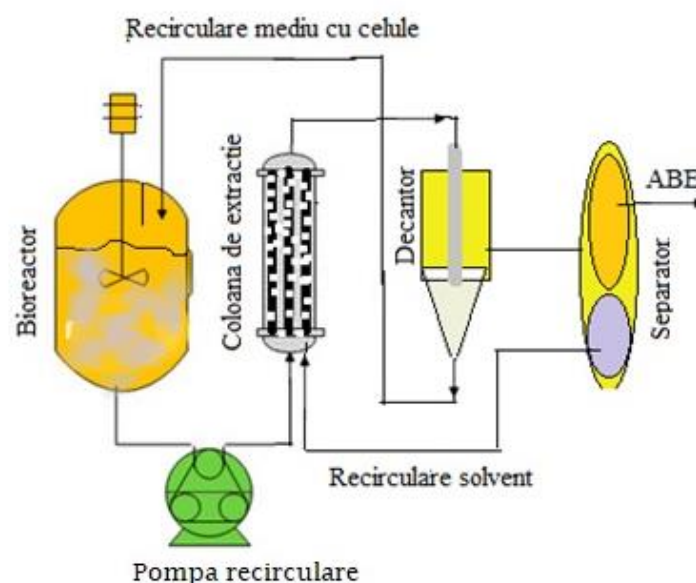


Figura 2.17 Cuplarea fermentației ABE cu extracția lichid-lichid

Extracția lichid-lichid are probleme critice, cum ar fi toxicitatea solventului de extracție pentru celula bacteriană și de asemenea emulsionarea solventului în mediul de fermentație respectiv invers a mediului de fermentație în solventul de extracție. Există soluții

pentru aceste probleme. O soluție ar fi intercalarea între bioreactor și extractor (Figura 2.17) a unui modul de ultrafiltrare astfel ca la extracție să se lucreze cu mediu fără prezență de celule bacteriene. Aceeași problemă poate fi rezolvată prin utilizarea unui extractor cu membrană în care mediul de fermentație este separat de solventul de extracție printr-o membrană permeabilă.

În Tabelul 2.5 se aduc o serie de date privind eficiența utilizării celor trei tehnici de separare in situ a solvenților de fermentație ABE.

Tabel 2.5 Date privind compararea performanței proceselor integrate de fermentație cu recuperare ABE

N.c	Tipul de bioreactor	Conc. substrat g/L	Conc. ABE g/L	Productivitate g _{ABE} / (Lh)	Randament g _{ABE} / g _{substr.}	Sursa
1	Batch	60-70	20-24	0.32-0.35	0.4-0.42	70,73,74
2	Fed batch	70-80	25-28	0.35-0.4	0.41-0.43	75
3	Batch cu stripare gaz	100-110	25-35	0.51-0.55	0.43-0.47	74 76
4	Fed batch cu stripare gaz	140 -150	35-45	0.9-1.05	0.45-0.48	76,77
5	Batch cu pervaporație	70 -75	30-35	0.5-0.53	0.42-0.44	78,79
6	Fed batch cu pervaporație	120-130	35-38	0.89-0.95	0.45-0.48	80
7	Batch cu extracție	100 -110	30-35	0.53-0.55	0.46-0.48	70,81
8	Fed batch cu extracție	100-120	36-39	0.75-0.85	0.45-0.48	81,82

2.6.2 Aspecte generale privind producerea bioetanolului (etanol de fermentație)

Etanolul este, de asemenea, o alternativă mai sigură la metil-terț-butil-eter (MTBE), cel mai frecvent aditiv folosit la benzină pentru a asigura o combustie mai curată.

Cu toate acestea, costul etanolului ca sursă de energie pentru motoare este relativ mare, în comparație cu combustibilii fosili. O creștere puternică a producției de etanol folosind tehnologia actuală bazată pe amidon (făina) de porumb (sau alte cereale) s-ar putea să nu fie practică pentru țările mici, deoarece producția de porumb pentru etanol concurează pe piața terenurilor agricole, unde sunt limitări impuse de producția de alimente și furaje. Forțarea acestei piețe ar duce la creșterea prețurilor la mâncare și, prin urmare, punerea unor țări, în special din lumea a treia într-o poziție extremă.

Soluția este de a dezvolta tehnologia bioetanolului de generația 3, cea bazată pe biomasă (paie, tulpini, frunzar, iarbă, rumeguș, așchii de lemn, deșeuri forestiere, culturi specializate, etc) astfel că prețul de fabricație să fie competitiv cu cel al combustibililor fosili.

Bioetanol din făina de porumb. Ca descriere, din punct de vedere al reacțiilor biochimice, arătăm că avem aici, în ceea ce se numește faza de zaharificare, respectiv faza de fermentație, o serie de reacții enzimactice ce transformă amiloza și amilopectina, din făina de porumb, în maltoză și apoi în glucoză, urmată de procesele biochimice caracteristice fermentației alcoolice. Figura 2.18 prezintă schematic aceste reacții, numerotate de (2.17) la (2.21).

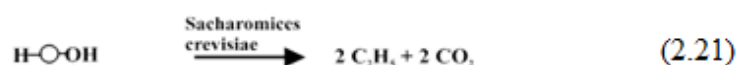
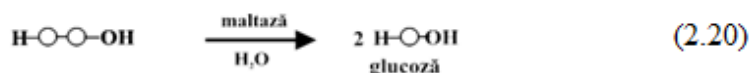
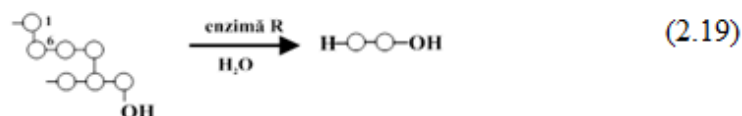
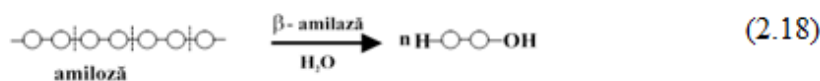
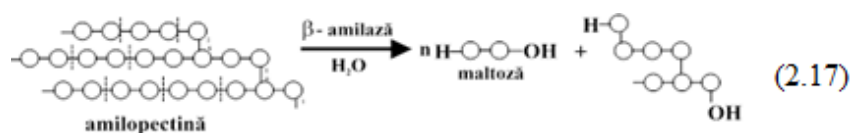


Figura 2.18 Reactii biochimice la obtinerea biobutanolului din amidon

Partea de zaharificare a amidonului se realizează, după cum s-a menționat mai sus, cu ajutorul enzimelor. Una din sursele de enzime este maltul.

Datorită specificității, așa cum s-a arătat prin reacțiile (2.17) ÷ (2.19), unele enzime vor hidroliza legătura 1–4 dintre moleculele de glucoză din amidon, altele vor produce atacul la legăturile 1–6 din aceeași structură (Figura 2.19).

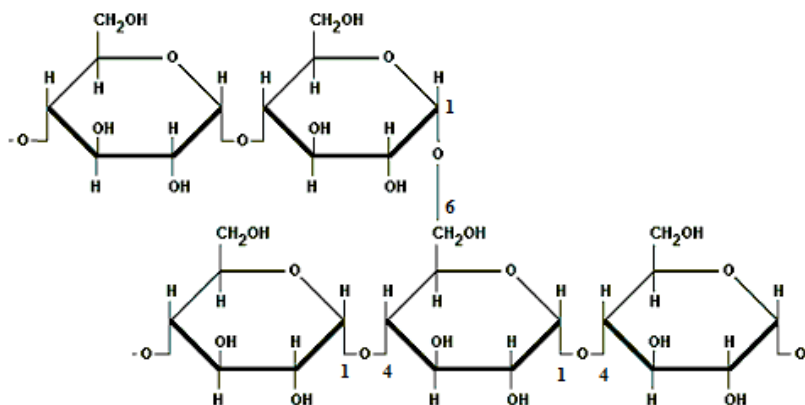


Figura 2.19 Fragment dintr-o macromoleculă de amilopectină cu evidențierea legăturilor hidrolizabile (1-4), (1-6)

Între enzimele ce atacă legăturile 1-4, 1-6 din structura caracteristică a amidonului se menționează amilaza α și amilaza β .

Figura 2.20 prezintă schema operațiilor principale pentru cazul în care enzimele de zaharificare (α -amilaza și β -amilaza) sunt aduse numai din malt.

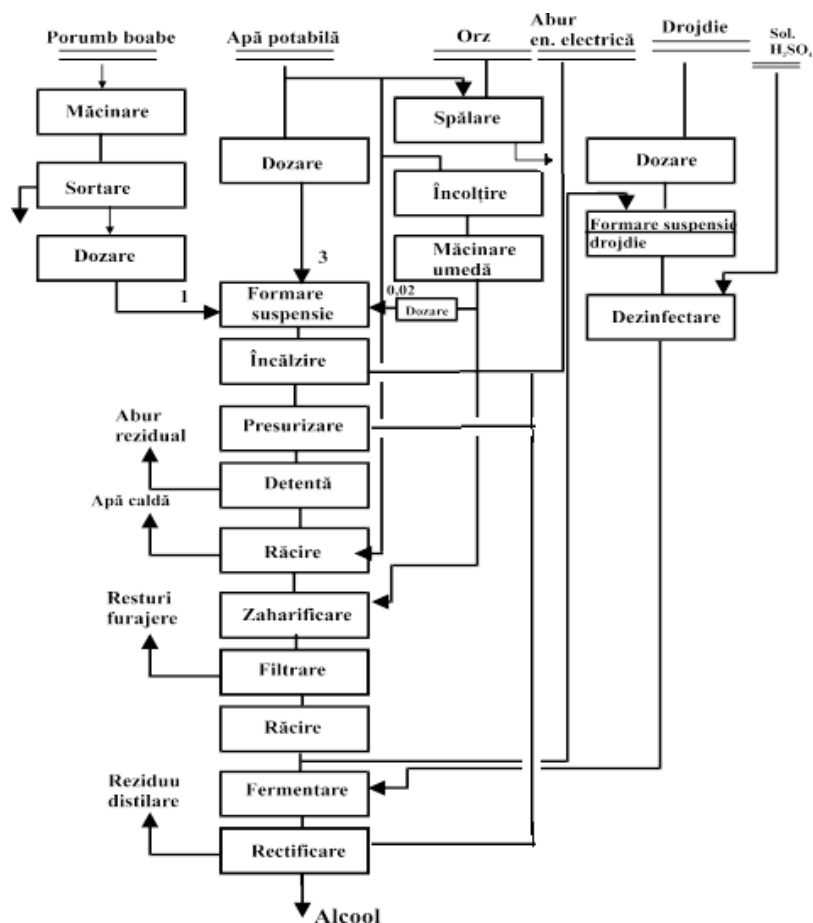
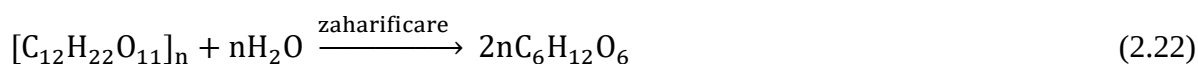


Figura 2.20 Schema operațiilor principale la obținerea bioetanolului din făina de porumb

Cele două procese din schema operațiilor principale pot fi caracterizate prin exprimarea generalizată dată de relațiile (2.22) și (2.23). Pe această bază se poate dezvolta o procedură simplă de estimare a consumurilor specifice.



Din reacția (2.23), după mici calcule, se constată că 1 kg de alcool etilic rezultă din 1,956 kg de glucoză, în același timp din reacția (2.23) se deduce că 1 kg de glucoză (în fapt 1 kg specii fermentabile) provine din 0,94 kg de amidon. Din cele două observații se ajunge la concluzia că 1 kg alcool etilic ar trebui să rezulte din 1,837 kg amidon adică consumul specific teoretic de amidon este 1,837 kg_{amidon}/kg_{etanol}. Consumul specific real de amidon și deci consumul specific de făină de porumb este mult mai mare. Tabelul 2.8 prezintă calculul acestui consum considerând că reacția de fermentație se desfășoară cu randamente de transformare de 0.7, 0.8 și 0.9, iar reacția de zaharificare are randamente de 0.5, 0.7 și 0.9. Pentru făina de porumb s-a considerat compoziția: 80% amidon, 8% proteine, 8% apă și 4% altele.

Tabel 2.8 Determinarea consumului specific de făină de porumb

η_{ferm}	0,7			0,8			0,9		
η_{zah}	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9
$C_s \text{ amid}$ $\text{kg}_{\text{amd}}/\text{kg}_{\text{alc}}$	5,25	3,75	2,92	4,59	3,28	2,55	4,08	2,91	2,26
$C_s \text{ făină} =$ $\text{kg}_{\text{făină}}/\text{kg}_{\text{alc}}$	6,56	4,68	3,64	5,73	4,1	3,18	5,10	3,64	2,84

În afară de făina de porumb ca materii prime directe se mai utilizează apă, malțul de orz și drojdia de bere, care se dozează prin raportare la unitatea de masă de materie primă principală (făina de porumb).

Procese cinetice importante la obținerea bioetanolului din făina de porumb. La obținerea bioetanolului din făina de porumb sunt 3 mari procese cinetice și anume: i) gelatinizarea amidonului din particula de făină, ii) zaharificarea amidonului gelatinizat și respectiv iii) fermentarea zaharificatului. Primul proces este un proces fizico-chimic, celelalte două fiind procese biochimice.

2.6.3 Biogazul combustibil de fermentație

Digestia anaerobă a materiei organice este un proces bine răspândit în natură.

Biogazul este un amestec de metan și dioxid de carbon, cu unele contaminări de hidrogen sulfurat, mercaptani, etan, etc. Conținutul de metan variază de la 55 la 90% volum, în funcție de natura și conținutul substratului, de metoda de digestie și mulți alți factori.

Digestia anaerobă este, de asemenea, o tehnologie convenabilă pentru utilizarea activă a nămolurilor din stațiile de depoluare și tratarea deșeurilor în industria alimentară, de celuloză și hârtie, precum și în tratarea deșeurilor menajere. Digestia anaerobă cu producția de biogaz este un proces catalizat de enzime produse de diferite microorganisme bacteriene ce hidrolizează macromolecule organice (carbohidrați și proteine) la oligozaharide și peptide și de aici prin fazele acidogeneză, acetogeneză și metanogeneză la produșii finali principali, metan și dioxid de carbon [104].

Considerații privind procesele elementare la obținerea biogazului. Ca și în cazul celor două fermentații și în special ca și în cazul obținerii solvenților ABE avem un proces cu mai multe faze, după cum s-a precizat mai sus.

În Figura 2.22 arătăm că putem considera două faze mari și anume hidroliza, când se obțin molecule mici prin ruperea hidrolitică a celor mari, și respectiv fermentație, când moleculele mici intră într-un proces biochimic complex distribuindu-se în proporție de 76% spre calea de biosinteză acizi organici superiori (secvența fiind numită acidogeneză), 20% pe calea acid acetic (secvență numită acetogeneză) și 4% pe calea hidrogen și formați (secvența este numită dehidrogenare).

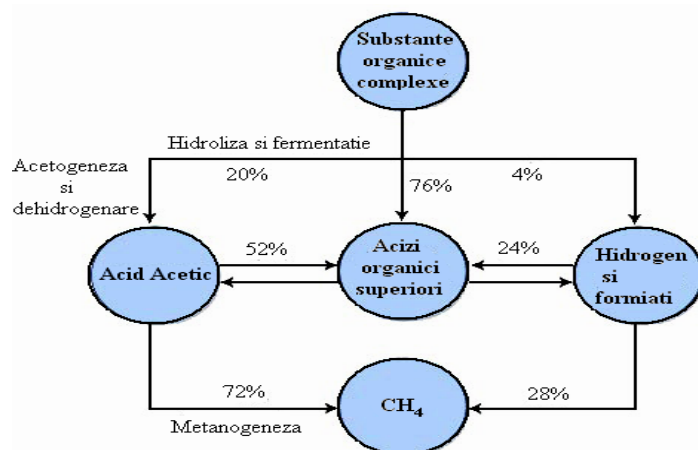
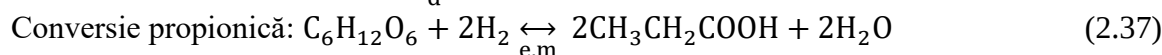
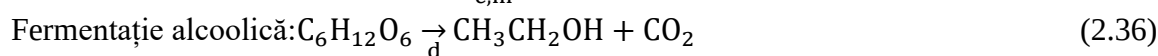
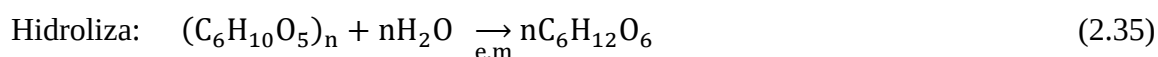


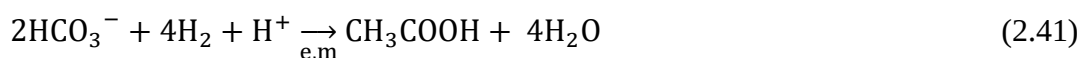
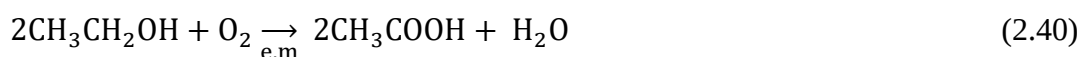
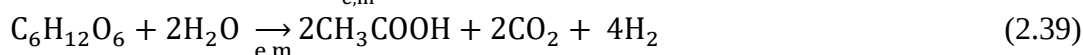
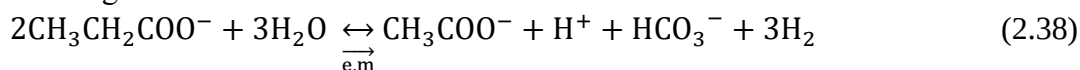
Figura 2.22 Distribuția procentuală a circulației hidrolizatelor speciilor organice la obținerea biogazului

Între stările acid acetic-acizi organici superiori-hidrogen și formiați sunt treceri la echilibru cu proporțiile scrise pe Figura 2.22. Metanul generat în ultima fază, numită metanogeneză, vine doar din starea de acid acetic (acetat) și cea de hidrogen și formiați.

Pentru a transpune în reacții chimice procesele biochimice mai sus menționate, în cele date mai jos se consideră că materialul organic complex, de la care se pleacă este celuloza. Se pot scrie astfel reacțiile sau seturile de reacții de mai jos:



Reacții de acetogeneză:



Reacția de metanogeneză:



O altă cale prin care se generează metan de către alte bacterii metanogene decât cele implicate în reacția (2.42) este cea a formiatului (acidului formic) rezultat din descompunerea de către unele enzime a glucozei sau a acidului propionic (Figura 2.22). În acest caz au loc reacțiile (2.43) și (2.44).



Activitatea biochimică a bacteriilor și implicit productivitatea de biogaz este confirmată a fi ridicată în două domenii de temperatură și anume la temperatură între 30°C și 40°C (fermentația este cunoscută sub numele de fermentație metanogenă mezofilă), respectiv între 50°C și 60°C (domeniul fermentării metanogene termofile). Regimul mezofil între 32°C și 35°C este suficient de fiabil pentru o producție stabilă și continuă de metan. Biogazul produs în afara acestui interval de temperatură este bogat în dioxid de carbon și nu poate fi combustibil direct.

Microorganisme (bacterii) în obținerea biogazului. Diferite tulpini metanogene sunt responsabile pentru aceste procese paralele și competitive exprimate prin ansamblul reacțiilor $(2.35) \div (2.44)$. Aici notații precum $\xrightarrow{e,m}$ vor să arate că reacția este catalizată de enzime produse de microorganisme. Echilibrul dintre decarboxilarea acidului acetic și reducerea dioxidului de carbon este important pentru conținutul de metan din biogazul rezultat. Dacă apare numai decarboxilarea acidului acetic atunci ar trebui să rezulte un biogaz cu metan și dioxid de carbon cu fracții molare egale, relația (2.42). Un conținut mai ridicat de metan în biogaz înseamnă că reducerea dioxidului de carbon, relația (2.44), este importantă ca participare la procesul global.

Referințe bibliografice selective

- [5]. Dobre T., Sanchez J.M., Chemical Engineering Modeling Simulation and Similitude, Cap: Why Modeling, Wiley VCH, 2007
- [30]. Campbell C. J., Laherrere H., The end of cheap oil, Scientific American, 3, 78–83, 1998
- [31]. Jones D.T., Woods D.R., Acetone–butanol fermentation revisited, Microbiol Rev., 50, 484–524, 1986
- [36]. Herman A.N., Kim J.S., Li S. J., Cai W., Koshino H., Zhang W., The industrial anaerobe *Clostridium acetobutylicum* uses polyketides to regulate cellular differentiation, Nature Communications, 8, Art No:1514, 2017
- [37]. Hartmanis M.G.N., Gatenbeck S., Intermediary metabolism in *Clostridium acetobutylicum*: Levels of enzymes involved in the formation of acetate and butyrate, Appl. Microbiol. Biotechnol., 47, 1277–1283, 1984.
- [39]. Qureshi N., Blaschek H.P., Evaluation of recent advances in butanol fermentation, upstream, and downstream processing, Bioproc. Biosys. Eng., 24, 219–226, 2001
- [42]. Fond O., Matta-Ammouri G., Petitdemange H., Engasser J.M., The role of acids on the production of acetone and butanol by *Clostridium acetobutylicum* Appl. Microbiol. Biotechnol. 22 , 3, 195–200, 1985
- [43]. Jones T. D., Woods. R. D., Acetone-butanol fermentation revisited, Microbiological Reviews, 50, 4, 484–524, 1986.
- [44]. Khamaiseh I. E., Hamid A. A., Abdeslahian P., Mohtar Y., Kalil S. M., Enhanced butanol production by *Clostridium acetobutylicum* NCIMB 13357 grown on date fruit as carbon source in P2 medium, The Scientific World Journal, Vol.2014, Paper ID 395754, 2014
- [45]. Al-Shorgani N. K. N., Shukor H., Abdeslahian P., Kalil S. M., Mohtar Y., Hamid A.A., Enhanced butanol production by optimization of medium parameters using *Clostridium acetobutylicum* YM1, Saudi Journal of Biological Sciences 25, 1308–1321, 2018
- [46]. Singh V., Haque S., Niwas R., Srivastava A., Pasupuleti M., Tripathi M. K. C., Strategies for fermentation medium optimization: An in-depth review, Frontiers in Microbiologies, 7, Papers 2087, 2017

- [50]. Qureshi N., Blaschek H.P., ABE production from corn: A recent economic evaluation, *J Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 27, 292–297, 2001
- [51]. Andrade J.C., Vasconcelos I., Continuous cultures of *Clostridium acetobutylicum*: Culture stability and low-grade glycerol utilization, *Biotechnol. Lett.*, 25, 121–125, 2003
- [58]. Lee S.Y., Lee D.-Y., Kim T.Y., Systems biotechnology for strain improvement, *Trends Biotechnol.*, 23, 349–358, 2005
- [59]. Ohreac Sandu B., Dobre T., Pârvulescu O., Danciu T., Integrations of ABE synthesis with their recovery by gas-stripping, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 65,5, 581–588, 2014
- [60]. Nolling J., Breton G., Omelchenko M.V., Makarova K.S., Zeng Q., Gibson R., Lee H.M., Dubois J., Qiu D., Hitti J., Wolf Y.I., Tatusov R.L., Sabathe F., Doucette-Stamm L., Soucaille P., Daly M.J., Bennett G.N., Koonin E.V., Smith D.R., Genome sequence and comparative analysis of the solvent-producing bacterium *Clostridium acetobutylicum*. *J Bacteriol.*, 183, 4823–4838, 2001
- [61]. Perret S., Casalot L., Fierobe H.P., Tardif C., Sabathe F., Belaich J.P., Belaich A., Production of heterologous and chimeric scaffoldins by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, *J. Bacteriol.*, 186, 253–257, 2004
- [62]. Qureshi N., Maddox I.S., Friedl A., Application of continuous substrate feeding to the ABE fermentation: relief of product inhibition using extraction, perstraction, stripping, and pervaporation. *Biotechnol Prog* 8:382–390, 1992
- [63]. Vrana L. D., Meagher M. M., Hutkins W.R., Duffield B., Pervaporation of model acetone-butanol-ethanol fermentation product solutions using polytetrafluoroethylene membranes, *Separation Science and Technology*, 28, 13-14, 2167-2178, 1993
- [64]. Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P., Production of butanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 19, 595–603, 2003
- [65]. Xue C., Zhao J., Lu C., Yang S., Bai F., Tang I., High-titer n-butanol production by *Clostridium acetobutylicum* JB 200 in fed-batch fermentation with intermittent gas stripping, *Biotechnol Bioeng.*, 109, 2746–56, 2012
- [66]. Qureshi N., Meagher M. M., Huang J., Hutkins W. R., Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite–silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*, *Journal of Membrane Science*, 187 93–102, 2001
- [67]. Liu P. G., Hou D., Wei W., Xiangli J. F., Jin Q. W., Pervaporation separation of butanol–water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane, *Chin. J. Chem. Eng.* 1940–44. (2011)
- [68]. Hecke W., Van Hofmann, T., De Wever H., Pervaporative recovery of acetone-butanol-ethanol (ABE) during continuous cultivation: Enhancement of performance, *Bioresource Technology*, 129, 421–429, 2013
- [104]. Trică B., Pârvulescu O.C., Dobre T., Al Janabi A.A.A., Răducanu C., Patrichi C., Modelling of Ethanol Fermentation Coupled with Product Recovery by Pervaporation, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 68, 11, 2708-2715, 2017

CAPITOLUL 3

Cuplarea separării cu membrane cu fermentația alcoolică

În foarte multe cazuri cuplarea proceselor în sensul introducerii separării în câmpul procesului chimic sau biochimic al unei sinteze date, a dus la rezultate spectaculoase, de mare interes industrial.

3.2 Membranele de pervaporație PVA-BC pe suport (Scientific Reports)

Figura 3.2 prezintă etapele de preparare și rezultatele acestui proces, atunci când stratul subțire al membranei este aplicat pe suportul extern al tubului ceramic.

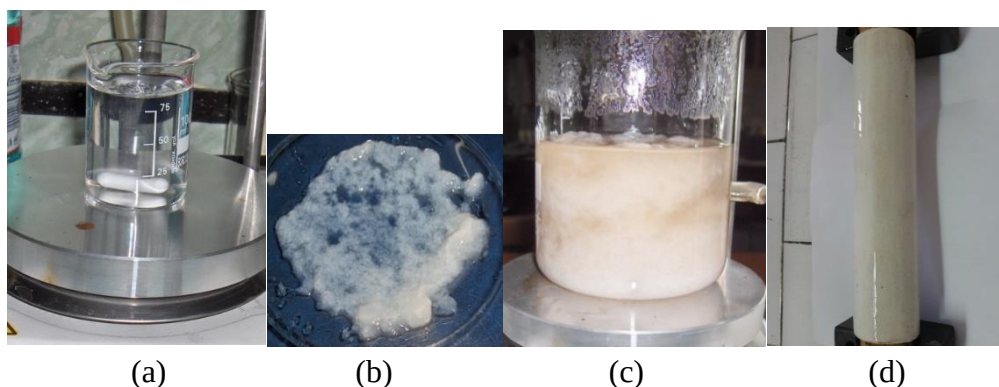


Figura 3.2 Etapele de preparare a membranei dure PVA-BC pe suport ceramic:
Soluție PVA (a), BC măcinat umed (b), amestec PVA-BC cu glutaraldehydă (c), membrană dură (d)

3.2.1.3 Teste de pervaporare

Experimentele de pervaporare, folosind această membrană reticulată, au fost efectuate într-un echipament de laborator, mai exact membrana sub formă de tub a fost introdusă într-un bioreactor de sticlă închis, care poate fi plasat sub vid. O imagine a acestui echipament (unitate de pervaporare) este atașată la schema sa din Figura 3.3, unde este prezentat echipamentul complet de laborator.

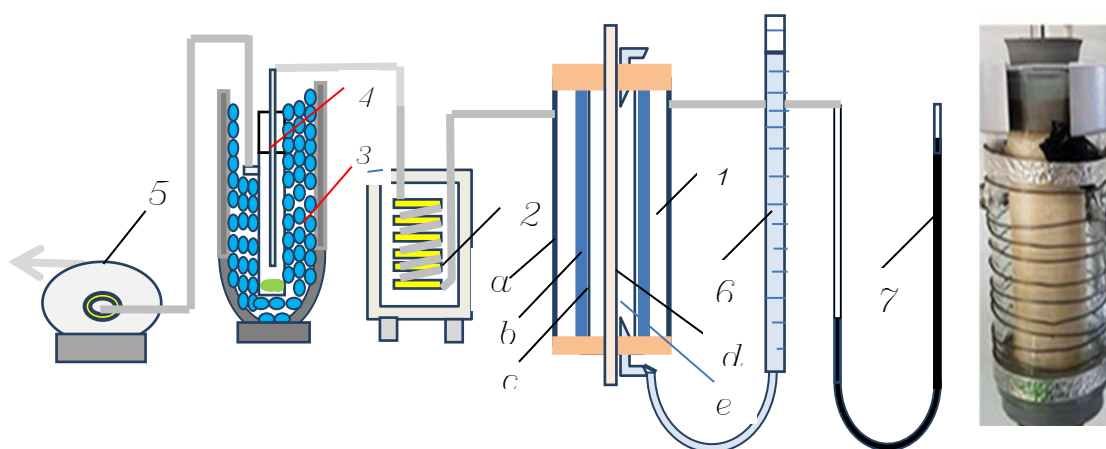


Figura 3.3 Echipamente de laborator pentru studii de permeație cu membrane dure pe suprafața exterioară a unui tub ceramic (1-unitate de pervaporare, 2 - răcitor electric (5-6°C), 3- Vas Dewar cu gheață zdrobită, 4- condensator de abur cu tub central, 5-pompă de vid, 6- buretă de precizie pentru măsurarea debitului permeatului, 7- manometru cu mercur, a- tub de sticlă, b-membrana PVA-BC, c-suport ceramic, d - tub pentru încălzirea lichidului procesat, e -amestec etanol-apă procesat)

Desfășurarea testului de pervaporare. Experimentele PVA au fost efectuate la temperaturi diferite 30°C, 40°C, 50°C și, respectiv, 60°C. Pentru a realiza acest lucru, apa caldă din baia termostatului trece prin sistemul PVA, termostatul conține un termometru pentru a seta temperatura necesară. Presiunea de 14, 24 și 28 cm Hg a fost utilizată în interiorul camerei de pervaporare, prin controlul pompei de vid.

Tabel 3.1 Date care arată unele rezultate ale experimentelor de laborator. Date experimentale

N	C _{EtoH} %	n _{Df}	Condiții		V mL	Timpul de pervaporare pentru				
			t °C	P mmHg		o executare s				
						1	2	3	4	n _{Dp}
Prima membrană (12 PVA:6 brut BC, r=2)										
5	48	1.3580	60	140	2	58	50	46	56	1.3597
7	48	1.3580	40	280	2	66	63	66	72	1.358
8	24	1.3445	60	280	2	61	48	45	45	1.356
9	24	1.3445	60	140	2	45	35	17	10	1.351
A doua membrană (12PVA:12 brut BC, r = 1)										
13	24	1.3445	60	240	2	28	42	43	42	1.333
14	24	1.3445	40	240	2	39	39	39	40	1.337
15	48	1.3580	60	140	2	38	28	25	25	1.3425
21	72	1.3615	40	240	2	90	90	90	88	1.335
A treia membrană (12 PVA:18 Brut BC, r = 0,66)										
23	72	1.3615	60	240	2	99	80	70	71	1.336
26	72	1.3615	40	240	2	97	97	98	97	1.336
29	48	1.3580	60	140	2	61	54	51	50	1.335
33	24	1.3445	40	240	2	49	50	55	56	1.333

3.2.1.5 Rezultate și discuții

Pentru a analiza structura membranei, începem prin observarea spectrelor FTIR aplicate pentru prima (PVA/BC =2), a doua (PVA/BC =1) și a treia (PVA/BC =0.66) membrană utilizate în experimentele de pervaporație.

Datorită faptului că spectrele FTIR analizează numai vibrația grupurilor moleculare, nu se preconizează multe diferențe între spectrele celor trei membrane, care diferă doar în conținutul de BC, după cum se observă în Figura 3.5. Pentru o mai bună analiză a acestei afirmații, sunt furnizate spectrele FTIR pentru BC (Figura 3.6) și filmul PVA, împreună cu pelicula PVA reticulată (Figura 3.7). De asemenea, este de așteptat să existe diferențe importante între spectrele membranelor noastre și între caracterizările membranei reticulate PVA (Figura 3.7) și BC (Figura 3.6). Astfel se subliniază că componenta principală a membranei este PVA.

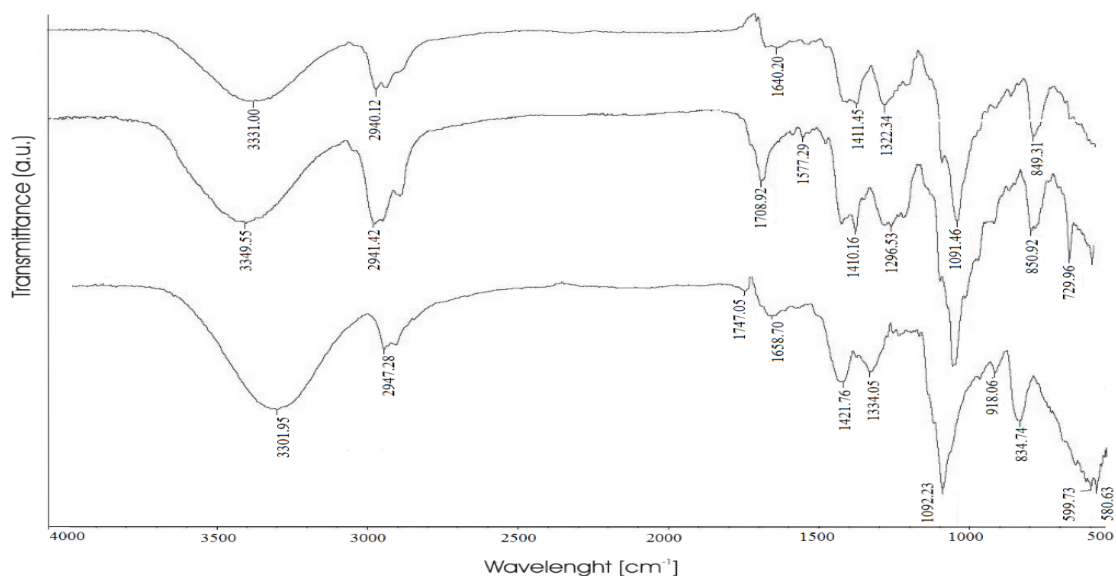


Figura 3.5 Spectrele FTIR de transmisie pentru prima (cea de sus), a doua (cea din mijloc) și a treia (cea de jos) membrană compozită după preparare și uscare la 90°C

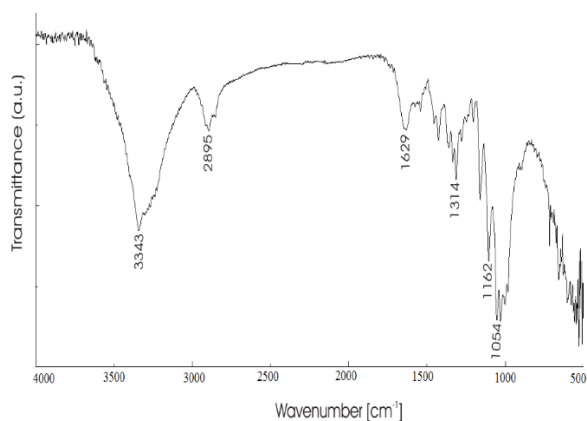


Figura 3.6 Spectrele de transmitere FTIR ale BC pentru sinteza membranelor compozite

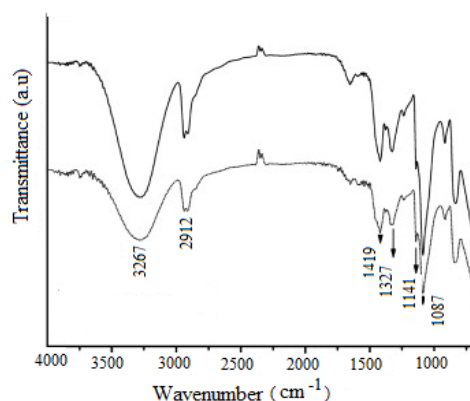


Figura 3.7 Spectrele de transmitere FTIR pentru PVA (cea de sus) și PVA reticulat cu glutaraldehidă (cea de jos)

Identificăm că 7 peak-uri comune pentru BC și PVA reticulat (3267 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1327 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} și 1087 cm^{-1}) se găsesc, mai mult sau mai puțin ușor deplasate, datorită rigidizării structurii, în spectrele FTIR a celor trei membrane ale noastre.

Atunci când numărăm, constatăm că în spectrele membranelor noastre avem 7 peak-uri pentru membrana cu raportul PVA/BC 2, 9 peak-uri pentru membrana în care acest raport este 1, respectiv 11 peak-uri pentru membrana în care acest raport este de 0,66. Dacă ne uităm comparativ la spectrele FTIR a acestor trei membrane, identificăm că, pe măsură ce concentrația de BC în membrane crește, apar noi peak-uri (1577 cm^{-1} și 729 cm^{-1} pentru a doua membrană în comparație cu prima; 918 cm^{-1} , 599 cm^{-1} și 580 cm^{-1} pentru a treia membrană comparativ cu a doua). Observăm în membranele noastre, deplasarea ușoară a

peak-urilor caracteristice pentru PVA reticulat și BC, împreună cu apariția unor noi peak-uri, specifice acestor membrane, câteva dintre ele fiind conectate la creșterea concentrației de BC în membrană. Se poate concluziona că cele trei membrane au structuri similare, care diferă în funcție de conținutul lor de BC. Prin urmare, este de așteptat ca în pervaporarea unor soluții organice care conțin apă, cum ar fi amestecul etanol-apă, cele trei membrane să se comporte diferit. Trebuie adăugat că conservarea, în structurile acestor membrane, a legăturilor caracteristice PVA și BC, ne permite să considerăm că acestea păstrează capacitatea de transport facilitat a apei, existentă în PVA și BC.

Pentru procesul de sinteză a membranelor, în Figura 3.8, cu ajutorul imaginilor optice, se arată distribuția macroscopică a fibrelor BC dezintegrate în soluții PVA. Se observă distribuția BC ca micro aglomerații, având o concentrație consistentă cu cea a conținutului inițial de BC.

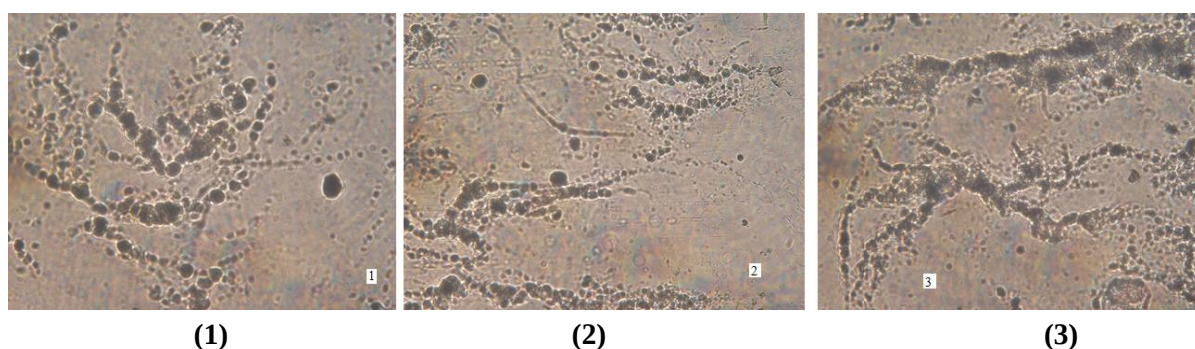


Figura 3.8 Imagini la microscop optic (X10) ale primului (1), al doilea (2) și al treilea (3) amestec PVA-BC înainte de începerea reticulării membranei

Imaginile SEM, prezentate în Figura 3.9, la o rezoluție de 20 μm , prezintă o membrană compozită în care filmul compact de PVA este striat, aproape ordonat, de fibrele BC care au mai puțin de 2 μm . Se poate observa că densitatea fibrelor din filme este direct proporțională cu conținutul de BC utilizat în pregătirea lor.

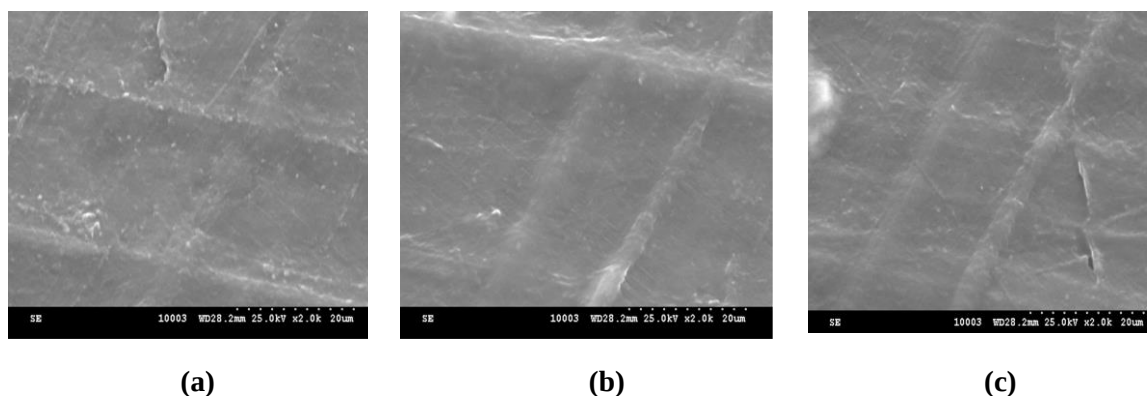


Figura 3.9 Imagini SEM ale filmului dur a primei (a), a doua (b) și a treia (c) membrană

Tabel 3.2 Date experimentale procesate pentru dependența fluxului total al permeatului (N_A) și a selectivității membranei pentru apă versus parametri de proces (cazul celei de-a doua membrane)

n	C_{Etf} (%)	x_3	Temperatură și presiune				N_A (kg/m ² h)	C_{Etp} (%)	$\alpha_{w/et}$
			t (°C)	x_1	p (kPa)	x_2			
1	24	-1	40	-1	18.666	-1	0.182	3.18	8.6
2	24	-1	60	1	18.666	-1	0.203	2.92	9.5
3	24	-1	40	-1	31.998	1	0.195	5.24	4.7
4	24	-1	60	1	31.998	1	0.218	4.92	5.1
5	72	1	40	-1	18.666	-1	0.089	20.63	8.9
6	72	1	60	1	18.666	-1	0.097	24.71	6.8
7	72	1	40	-1	31.998	1	0.092	13.95	14.8
8	72	1	60	1	31.998	1	0.112	11.50	18.8
9	48	0	50	0	20.333	0	0.151	8.30	9.2
10	48	0	50	0	20.333	0	0.148	8.05	9.6
11	48	0	50	0	20.333	0	0.147	7.81	9.9

Pentru valorificarea datelor experimentale Tabelul 3.2 se referă numai la al doilea tip de membrană) este necesar să obținem, pentru fiecare membrană, relații care să exprime dependența dintre valorile factorilor de proces și debitul permeatului și coeficientul de separare a apei. Pentru a obține aceste relații datele experimentale pentru fiecare membrană au fost organizate în conformitate cu un plan experimental 2^n ($n=3$ în acest caz: temperatura de permeație (t), presiunea în camera de pervaporare (p) și, respectiv, concentrația de etanol în amestecul prelucrat (C_{EtoH})).

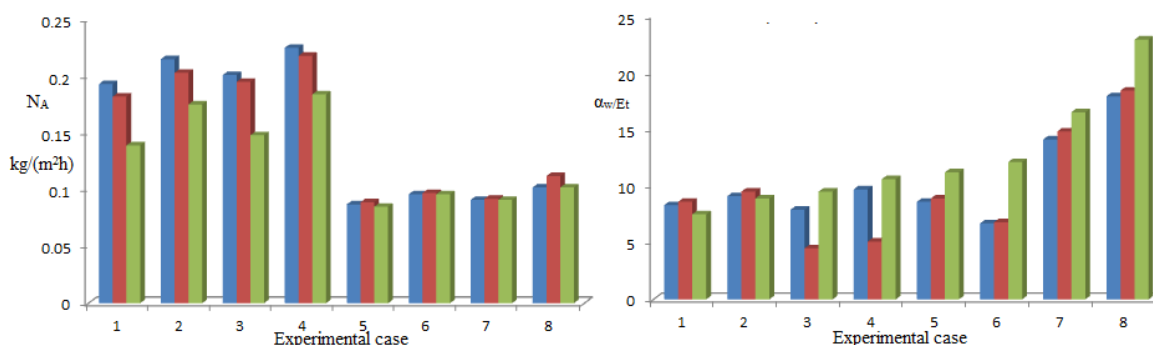


Figura 3.10 Starea fluxului de permeație și factorul de separare a apei pentru membranele PVA-BC (albastru: membrana 1 PVA/BC = 2, roșu: membrana 2 PVA/BC = 1, verde: membrana 3 PVA/BC = 0.66; caz experimental 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ca și în Tabelul 3.2)

În scopul valorificării datelor experimentale, s-a utilizat următoarea procedură în două etape: În primul rând, se utilizează analiza de regresie cu un plan experimental 2^3 pentru [83] a obține valorile coeficienților din dependențele $N_A = f(x_1, x_2, x_3)$ și $\alpha_{w/Et} = g(x_1, x_2, x_3)$, acești coeficienți sunt prezentați în ecuațiile (3.3) și (3.4). Valorile pentru temperatura adimensională (x_1), presiunea de permeație adimensională (x_2) și concentrația de etanol adimensională din amestec (x_3) sunt indicate în ecuațiile (3.5)÷(3.7).

În al doilea rând, se utilizează valorile obținute ale coeficienților menționați mai sus pentru a stabili dependența acestora de conținutul de BC din membrană.

$$N_A(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3.3)$$

$$\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3) = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3.4)$$

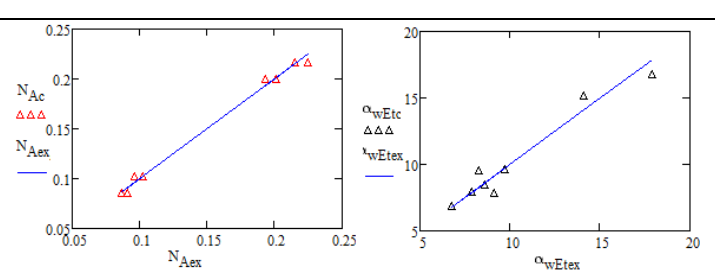
$$x_1 = \frac{t - t_c}{\Delta t}, \quad t_c = 50^\circ\text{C}, \Delta t = 10^\circ\text{C} \quad (3.5)$$

$$x_2 = \frac{p - p_c}{\Delta p}, \quad p_c = 25.3 \text{ kPa}, \Delta p = 6.7 \text{ kPa} \quad (3.6)$$

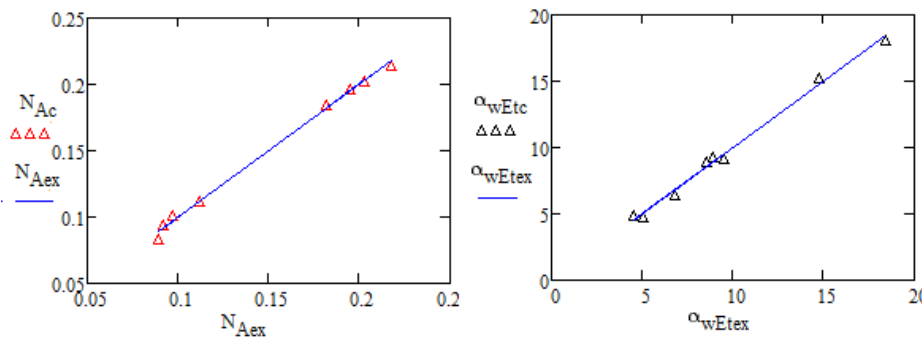
$$x_3 = \frac{c_{\text{EtOH}} - c_{\text{EtOH}c}}{\Delta c_{\text{EtOH}}}, \quad c_{\text{EtOH}c} = 48 \% w, \Delta c_{\text{EtOH}} = 24 \% w \quad (3.7)$$

Rezultatele membranelor testate conțin expresii analitice pentru $N_A = f(x_1, x_2, x_3)$ și $\alpha_{w/Et} = g(x_1, x_2, x_3)$. Analiza relațiilor obținute (trei pentru $N_A = f(x_1, x_2, x_3)$ și trei pentru $\alpha_{w/Et} = g(x_1, x_2, x_3)$) ne conduc la niște observații interesante.

Tabel 3.3 Datele și rezultatele analizei de regresie cu plan experimental 2^3 pentru pervaporarea etanol-apă cu prima membrană PVA-BC (PVA/BC=2)

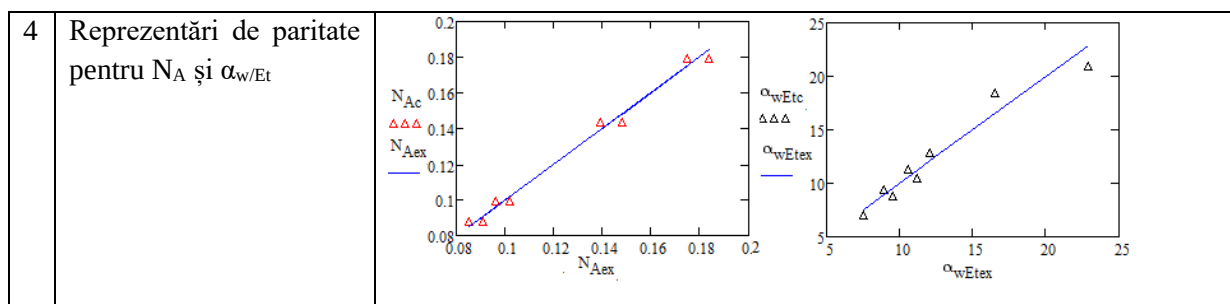
1	Matrice de date experimentale (Date) și matrice de reproductibilitate pentru N_A (Repro1) și $\alpha_{w/Et}$ (Repro2)	$\text{Data} := \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 0.193 & 8.3 \\ 2 & 1 & -1 & -1 & 0.215 & 9.1 \\ 3 & -1 & 1 & -1 & 0.201 & 7.9 \\ 4 & 1 & 1 & -1 & 0.225 & 9.7 \\ 5 & -1 & -1 & 1 & 0.087 & 8.6 \\ 6 & 1 & -1 & 1 & 0.096 & 6.8 \\ 7 & -1 & 1 & 1 & 0.091 & 14.1 \\ 8 & 1 & 1 & 1 & 0.102 & 17.9 \end{pmatrix}$ $\text{Repro1} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0.151 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0.153 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0.158 \end{pmatrix}$ $\text{Repro2} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 10.9 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 10.4 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 9.9 \end{pmatrix}$
2	Coeficienții semnificați în N_A și expresia finală a N_A	$\beta_0 = 0.151, \beta_1 = 0.00825, \beta_3 = -0.057$ $N_A(x_1, x_2, x_3) = 0.151 + 0.00825x_1 - 0.057x_3$
3	Coeficienții semnificați în $\alpha_{w/Et}$ și expresia finală a $\alpha_{w/Et}$	$\alpha_0 = 10.3, \alpha_2 = 2.1, \alpha_3 = 1.55, \alpha_{12} = 0.825, \alpha_{23} = 2.05$ $\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3) = 10.3 + 2.1x_2 + 1.55x_3 + 0.825x_1x_2 + 2.05x_2x_3$
4	Reprezentări de paritate pentru N_A și $\alpha_{w/Et}$	

Tabel 3.4 Datele și rezultatele analizei de regresie cu plan experimental 2³ pentru pervaporarea etanol-apă cu a doua membrană PVA-BC (PVA/BC=1)

1	Matrice de date experimentale (date) și matrice de reproductibilitate pentru N_A (Repro1) și $\alpha_{w/Et}$ (Repro2)	$\text{Data} := \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 0.182 & 8.6 \\ 2 & 1 & -1 & -1 & 0.203 & 9.5 \\ 3 & -1 & 1 & -1 & 0.195 & 4.5 \\ 4 & 1 & 1 & -1 & 0.218 & 5.1 \\ 5 & -1 & -1 & 1 & 0.089 & 8.9 \\ 6 & 1 & -1 & 1 & 0.097 & 6.8 \\ 7 & -1 & 1 & 1 & 0.092 & 14.8 \\ 8 & 1 & 1 & 1 & 0.112 & 18.42 \end{pmatrix}$ $\text{Repro1} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0.151 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0.148 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0.147 \end{pmatrix}$ $\text{Repro2} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 9.2 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 9.6 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 9.9 \end{pmatrix}$
2	Coeficienți semnificați în N_A și expresia finală a N_A	$\beta_0 = 0.149, \beta_1 = 0.009, \beta_2 = 0.0057, \beta_3 = -0.051$ $N_A(x_1, x_2, x_3) = 0.149 + 0.009x_1 + 0.0057x_2 - 0.051x_3$
3	Coeficienți semnificați în $\alpha_{w/Et}$ și expresia finală a $\alpha_{w/Et}$	$\alpha_0 = 9.578, \alpha_2 = 1.127, \alpha_3 = 2.652, \alpha_{12} = 0.678, \alpha_{23} = 3.25, \alpha_{123} = 0.75$ $\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3) = 9.58 + 1.12x_2 + 2.65x_3 + 0.68x_1x_2 + 3.25x_2x_3 + 0.75x_1x_2x_3$
4	Reprezentări de paritate pentru N_A și $\alpha_{w/Et}$	

Tabel 3.5 Datele și rezultatele analizei de regresie cu plan experimental 2³ pentru pervaporarea etanol-apă cu a treia membrană PVA-BC

1	Matrice de date experimentale (date) și matrice de reproductibilitate pentru N_A (Repro1) și $\alpha_{w/Et}$ (Repro2)	$\text{Data} := \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 0.139 & 7.5 \\ 2 & 1 & -1 & -1 & 0.175 & 8.9 \\ 3 & -1 & 1 & -1 & 0.148 & 9.5 \\ 4 & 1 & 1 & -1 & 0.184 & 10.6 \\ 5 & -1 & -1 & 1 & 0.085 & 11.2 \\ 6 & 1 & -1 & 1 & 0.096 & 12.1 \\ 7 & -1 & 1 & 1 & 0.091 & 16.5 \\ 8 & 1 & 1 & 1 & 0.102 & 22.9 \end{pmatrix}$ $\text{Repro1} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0.124 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0.127 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0.131 \end{pmatrix}$ $\text{Repro2} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 11.9 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 12.5 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 12.9 \end{pmatrix}$
2	Coeficienți semnificați în N_A și expresia finală a N_A	$\beta_0 = 0.127, \beta_1 = 0.012, \beta_3 = -0.034, \beta_{13} = -0.0062$ $N_A(x_1, x_2, x_3) = 0.127 + 0.012x_1 - 0.034x_3 - 0.0062x_1x_3$
3	Coeficienți semnificați în $\alpha_{w/Et}$ și expresia finală a $\alpha_{w/Et}$	$\alpha_0 = 12.4, \alpha_1 = 1.225, \alpha_2 = 2.475, \alpha_3 = 3.275, \alpha_{23} = 1.55$ $\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3) = 12.4 + 1.225x_1 + 2.475x_2 + 3.275x_3 + 1.55x_2x_3$



Tabel 3.6 Unificarea expresiilor $N_A(x_1, x_2, x_3)$ pentru membrane luând în considerare conținutul de BC în membrană

N.C	Parametru	Prima membrană	A doua membrană	A treia membrană	Relație de unificare
1	Conținutul de BC în membrana uscată %w	2.4	4.8	6.2	-
2	Conținutul de BC adimensional x_4	-1	0	1	-
3	Coeficient β_0	0.151	0.149	0.127	$\beta_0 = 0.149 - 0.012x_4 - 0.034x_4^2$
4	Coeficient β_1	0.00825	0.009	0.012	$\beta_1 = 0.009 + 0.056x_4 + 0.055x_4^2$
5	Coeficient β_2	0	0.00575	0	$\beta_2 = 0$
6	Coeficient β_3	-0.057	-0.051	-0.034	$\beta_3 = -0.051 + 0.268x_4 - 0.251x_4^2$
7	Coeficient β_{13}	0	0	0.00625	$\beta_{13} = 0.00625x_4$

Tabel 3.7 Unificarea expresiilor $\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3)$ pentru membrane luând în considerare conținutul de BC în membrană

NC	Parametru	Prima membrană	A doua membrană	A treia membrană	Relație de unificare
1	Conținutul de BC în membrana uscată %w	2.4	4.8	6.2	-
2	Conținutul de BC adimensional x_4	-1	0	1	-
3	Coeficient β_0	10.3	9.58	12.4	$\beta_0 = 9.58 + 1.05x_4 + 1.77x_4^2$
4	Coeficient β_1	0	0	1.225	$\beta_1 = 0.613x_4 + 0.613x_4^2$
5	Coeficient β_2	2.1	1.27	2.475	$\beta_2 = 1.127 + 0.188x_4 + 1.161x_4^2$
6	Coeficient β_3	1.55	2.65	3.275	$\beta_3 = 2.65 + 0.862x_4 - 0.238x_4^2$
7	Coeficient β_{12}	0.825	0.68	0.05	$\beta_{12} = 0.68 - 0.388x_4 - 0.243x_4^2$
8	Coeficient β_{23}	2.05	3.25	1.55	$\beta_{23} = 0.68 - 0.388x_4 - 0.243x_4^2$
9	Coeficient β_{123}	0	0.75	0	$\beta_{123} = 0.75 - 0.75x_4^2$

În Tabelele 3.6 și 3.7 pot fi văzute expresiile de unificare pentru fluxul permeatului și pentru selectivitatea membranei pentru apă. În tabelele menționate mai sus folosim, pentru conținutul de BC din membrană, forma adimensională a ecuației (3.8), deoarece primii trei factori de proces sunt luați în considerare ca fiind adimensionali.

$$x_4 = \frac{c_{BC} - c_{BC,c}}{\Delta c_{BC}}, c_{BC,c} = 4.8 \%w, \Delta c_{BC} = 2.4 \%w \quad (3.8)$$

Cu datele din Tabelele 3.6 și 3.7 putem scrie expresiile unice pentru fluxul permeatului și factorul de separare al apei, care caracterizează pervaporarea sistemului etanol-apă prin membranele noastre PVA-BC. Aceasta este exprimată în ecuațiile (3.9) și (3.10).

$$N_A(x_1, x_2, x_3, x_4) = (0.149 - 0.012x_4 - 0.034x_4^2) + (0.009 + 0.056x_4 + 0.055x_4^2)x_1 + (-0.051 + 0.268x_4 - 0.251x_4^2)x_3 + 0.00625x_4x_1x_3 \quad (3.9)$$

$$\alpha_{Et}^w(x_1, x_2, x_3, x_4) = (9.58 + 1.05x_4 + 1.77x_4^2) + (0.613x_4 + 0.613x_4^2)x_1 + (1.127 + 0.188x_4 + 1.161x_4^2)x_2 + (2.65 + 0.862x_4 - 0.238x_4^2)x_3 + (0.68 - 0.388x_4 - 0.243x_4^2)x_1x_2 + (3.25 - 0.25x_4 - 1.45x_4^2)x_2x_3 + (0.75 - 0.75x_4^2)x_1x_2x_3 \quad (3.10)$$

Lungimea și complexitatea relațiilor finale este normală, deoarece este cunoscut faptul că în procesele multi-factor, avem expresii ample pentru dependența dintre variabilele de răspuns și starea factorilor. Este important de remarcat faptul că aceste două relații permit proiectarea și simularea unor unități de pervaporare, echipate cu aceste tipuri de membrane.

3.3 Modelarea fermentației glucozei la etanol cuplată cu pervaporația

Pervaporația este una dintre cele mai promițătoare abordări pentru recuperarea alcoolilor sau a altor solvenți (biosinteza ABE [8,17]) din mediile lichide de cultură de fermentație. Este simplă, netoxică în ceea ce privește sistemul bacterian care controlează procesul de fermentație, și consumă mai puțină energie decât separarea clasică prin distilare [18].

3.4.1.2 Modelarea reactorului de fermentare a etanolului

În ceea ce privește exploatarea unui bioreactor de fermentație a etanolului cuplat cu pervaporația, prezenta lucrare propune următoarea procedură:

- 1) pornirea reactorului și setarea în mod de operare discontinuu;
- 2) după o perioadă de timp acceptabilă, comutați reactorul la mod de operare semi-discontinuu prin introducerea de substrat concentrat;
- 3) pornirea dispozitivului de pervaporare pentru a controla inhibarea activității celulei bacteriene;
- 4) oprirea alimentării și revenirea la modul de operare discontinuu cu pervaporare;
- 5) eliminarea produsului conform duratei procesului sau conversiei substratului.

3.4.1.3 Cinetica fermentației

Ecuția Monod, relația (3.13), este de obicei utilizată pentru a corela rata de creștere celulară (v_{RX}) cu concentrația substratului limitativ (c_S) în procesele de fermentare.

$$v_{RX} = \mu_{\max} \frac{c_S}{K_S + c_S} C_X \quad (3.13)$$

În consecință, modelul Monod a fost finalizat [44, 45] pentru a lua în considerare influența tuturor factorilor inhibitori asupra vitezei de creștere celulară *Saccharomyces Cerevisiae*. Aceasta este exprimată în ecuația (3.14). Aici $\mu_{\max}$ este rata maximă de creștere specifică (h^{-1}), K_S constanta de saturație a substratului (kg/m^3), K_i parametrul de inhibare a substratului (m^3/kg), $C_{X\max}$ concentrația celulară când creșterea s-a oprit (kg/m^3), $C_{E\max}$ concentrația de etanol când creșterea celulară s-a oprit (kg/m^3), K_d constanta ratei de moarte celulară (h^{-1}) și m și n sunt parametri empirici.

Rata de formare a etanolului depinde de rata de creștere celulară. Pentru scrierea expresiei ratei de formare a etanolului, luați în considerare următoarea observație: Atunci când celulele sau unele componente ale celulelor care sunt proporționale cu masa celulară este produsul, rata de formare a produsului este direct corelată cu rata de creștere.

Având în vedere această observație, rata de producție a etanolului este exprimată după cum se arată în ecuația (3.15), în care Y_{EX} (kg/kg) este randamentul produsului rezultat în funcție de creșterea celulară, iar β_E (kg/kg) este un parametru asociat cu întreținerea etanolului de către celule. Rata de consum a substratului, v_{RS} , ecuația (3.16), depinde de Y_X (kg/kg), de randamentul celular limită și de β_S (kg/kg), care este un parametru de întreținere similar cu β_E .

$$v_{RX} = \mu_{\max} \frac{c_S}{K_S + c_S} C_X (\exp(K_i c_S)) \left(1 - \frac{C_X}{C_{X\max}}\right)^m \left(1 - \frac{C_E}{C_{E\max}}\right)^n - K_d C_X \quad (3.14)$$

$$v_{RE} = Y_{EX} v_{RX} + \beta_E C_X \quad (3.15)$$

$$v_{RS} = \frac{v_{RX}}{Y_X} + \beta_S C_X \quad (3.16)$$

Tabelul 3.10 Valorile caracteristice ale parametrilor care caracterizează fermentarea glucozei cu un sistem bacterian *Saccharomyces Cerevisiae* la $t \in (20^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C})$ și $C_S \in (50 \text{ g/L} - 250 \text{ g/L})$

1	$\mu_{\max} = 0.26 \left(\frac{t}{20} \right) - 0.075$
2	$K_S = 4.23$, $K_i = 0.002$, $\beta_E = 0.095$, $\beta_S = 0.19$, $m = 1$, $n = 1.5$
3	$c_{X \max} = 269 - 120 \left(\frac{t}{20} \right)$
4	$c_{E \max} = 260 - 106 \left(\frac{t}{20} \right)$
5	$Y_{EX} = 10.6 \left(\frac{t}{20} \right) - 10.25$
6	$Y_X = 0.19 - 0.08 \left(\frac{t}{20} \right)$
7	$K_d = 0.54 - 0.12 \left(\frac{t}{20} \right)$

3.4.1.4 Schema procesului și modelul bioreactorului

Figura 3.12 prezintă schema procesului cuplat. Dispozitivul de pervaporare este protejat împotriva colmatării cu material celular prin montarea unui dispozitiv de ultrafiltrare între bioreactor și dispozitivul de pervaporare. Volumul bioreactorului (V), concentrația de substrat (zahăr) (C_S), concentrația de etanol (C_E), concentrația de celule *Sacharomyces cerevisiae* viabile (C_X), concentrația de celule *Sacharomyces cerevisiae* moarte (C_{Xd}) și concentrația de dioxid de carbon (C_{CO2}) sunt variabile în funcție de timp identificate în Figura 3.12. Dinamica acestor variabile este exprimată prin echilibrul total și de masă a speciilor aplicate bioreactorului (ecuațiile (3.17)÷(3.22)), care reprezintă, de asemenea, nucleul modelului matematic al procesului cuplat. Alte variabile care apar în Figura 3.12 sunt F (m^3/h) - rata de alimentare în bioreactor, F_u (m^3/h) - rata produsului din bioreactor care va deveni alimentare pentru unitatea de ultrafiltrare, C_X , C_{Xu} (kg/m^3) – concentrația celulelor active în mediul de fermentare și a celor care ies din unitatea de ultrafiltrare, C_{Xd} , C_{Xdu} (kg/m^3) – concentrația celulelor moarte în mediul de fermentare și a celor care ies din unitatea de ultrafiltrare, C_S , C_{Sp} , C_{SF} (kg/m^3) – concentrația substratului de zahăr în mediul de fermentare, fluxul de produs pentru unitatea de pervaporare și alimentarea bioreactorului, C_E , C_{Ep} (kg/m^3) – concentrația de etanol în mediul de fermentare și în fluxul de retentat al unității de pervaporare, N_{tu} ($\text{kg}/\text{m}^2 \times \text{h}$) – flux total de ultrafiltrare, N_{tp} ($\text{kg}/\text{m}^2 \times \text{h}$) – flux total de pervaporare, ρ_{pu} (kg/m^3) – densitatea permeatului de ultrafiltrare.

$$\frac{dV}{d\tau} = F - \left(\frac{N_{tp} A_p}{\rho_{pu}} \right) \quad (3.17)$$

$$\frac{d(V C_{Xd})}{d\tau} = V K_d C_X - F_u C_{Xd} + \left(F_u - \frac{N_{tu} A_u}{\rho_{pu}} \right) C_{Xdu} \quad (3.18)$$

$$\frac{d(V C_X)}{d\tau} = V (\nu_{RX} - K_d C_X) - F_u C_X + \left(\frac{F_u - N_{tu} A_u}{\rho_{pu}} \right) C_{Xu} \quad (3.19)$$

$$\frac{d(Vc_S)}{d\tau} = -V_{VRS} + F_{CSF} - \frac{N_{tu}A_u c_S}{\rho_{pu}} + \left(\frac{N_{tu}A_u}{\rho_{pu}} - \frac{N_{tp}A_p}{\rho_{pu}} \right) c_{Sp} \quad (3.20)$$

$$\frac{d(Vc_E)}{d\tau} = V_{VRE} - \frac{N_{tu}A_u c_E}{\rho_{pu}} + \left(\frac{N_{tu}A_u}{\rho_{pu}} - \frac{N_{tp}A_p}{\rho_{pu}} \right) c_{Ep} \quad (3.21)$$

$$\frac{d(m_{CO_2})}{d\tau} = \left[V_{VRE} - \frac{N_{tu}A_u c_E}{\rho_{pu}} + \left(\frac{N_{tu}A_u}{\rho_{pu}} - \frac{N_{tp}A_p}{\rho_{pu}} \right) c_{Ep} \right] \left(\frac{M_{CO_2}}{M_E} \right) \quad (3.22)$$

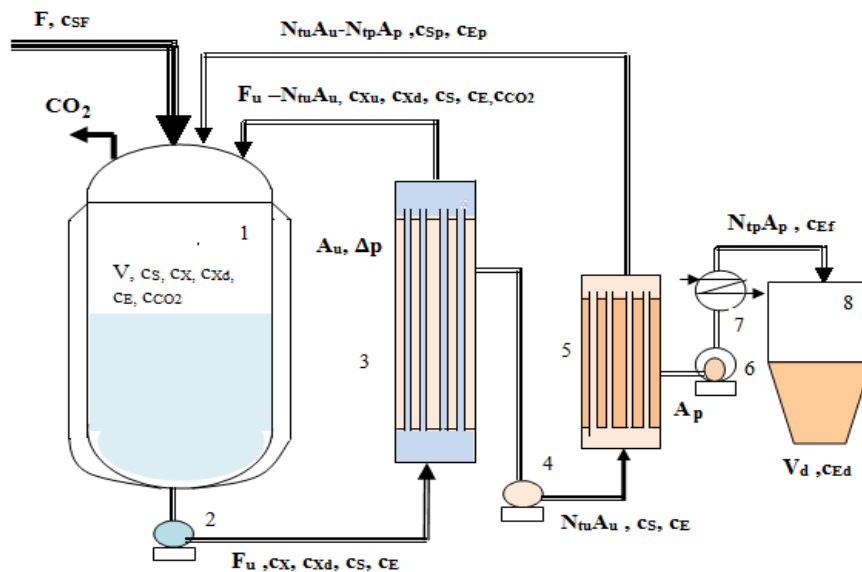


Figura 3.12 Schema fermentației etanolului cuplată cu ultrafiltrare și pervaporație (1- bioreactor de fermentație, 2- pompă de ultrafiltrare, 3- dispozitiv de ultrafiltrare, 4- pompă pentru pervaporație, 5- dispozitiv de pervaporație, 6 – pompă de vid, 7 – răcitor, 8 – rezervor de colectare)

Factorul de separare este o funcție a concentrației de glucoză, a concentrației de etanol și a temperaturii. Dacă acest lucru este evaluat, atunci se poate calcula C_{Ef} , ecuația (3.23), ceea ce duce și la calculul C_{Ep} , ecuația (3.24). Ecuațiile (3.25), (3.26) și (3.27) sunt o consecință a echilibrului speciilor. Se observă că C_{Sp} , C_{Xu} și C_{Xud} sunt legate între modelele individuale ale celor trei unități utilizate. În plus față de aceste ecuații, fluxul total în timpul ultrafiltrării și pervaporării trebuie exprimat.

$$C_{Ef} = \frac{\alpha(c_E)C_E \frac{M_{rp}\rho_{up}}{M_{up}\rho_{rp}}}{\left[1 + (\alpha(c_E)-1) \frac{C_E M_{rp}}{\rho_{rp} M_E} \right]} \quad (3.23)$$

$$C_{Ep} = \frac{N_{tu}A_u c_E - N_{tp}A_p C_{Ef}}{N_{tu}} \quad (3.24)$$

$$C_{Sp} = \frac{N_{tu}A_u C_S}{N_{tu}A_u - N_{tp}A_p} \quad (3.25)$$

$$C_{Xu} = \frac{F_u C_X}{F_u - \frac{N_{tu}A_u}{\rho_{pu}}} \quad (3.26)$$

$$C_{Xud} = \frac{F_u C_{Xd}}{F_u - \frac{N_{tu}A_u}{\rho_{pu}}} \quad (3.27)$$

3.4.1.5 Fluxul total al dispozitivului de ultrafiltrare

S-au formulat anumite ipoteze cu privire la dispozitivul de ultrafiltrare:

- (i) evoluția biosintezei etanolului a fost neglijată din cauza timpului scurt de staționare al retentatului de ultrafiltrare;
- (ii) permeatul de ultrafiltrare nu conține material celular;
- (iii) concentrația speciilor de solut a fost aceeași în retentatul și permeatul de ultrafiltrare, adică C_S și C_E .

Fluxul permeatului ultrafiltrării, N_{tu} (kg/(m²×h)), este un parametru de funcționare important care caracterizează capacitatea de lucru a dispozitivului.

Modelul de rezistență în serie, care ia în considerare acest efect de murdărire datorită unui strat de gel de pe suprafața membranei, este exprimat în ecuația (3.28). Aici η (kg/(m×s)) este vâscozitatea permeatului, R_0 (m⁻¹) rezistența inițială a membranei, r_g (kg/(m³·s)) rezistența specifică a stratului de gel, Δp (N/m²) presiunea transmembranară, C_X (kg/m³) concentrația de biomasă în bioreactor, C_{Xg} (kg/m³) concentrația biomasei în stratul de gel și τ este timpul.

$$N_{tu} = 3,55 \left(\frac{1}{(\eta R_0)^2 + 3600 \frac{r_g \Delta p C_X \tau}{C_{Xg}}} \right)^{0.5} \Delta p \quad (3.28)$$

3.4.1.6 Modelul procesului cuplat

Ecuațiile (3.14)÷(3.28) reprezintă modelul matematic general al unui proces de fermentare cuplat cu ultrafiltrarea și pervaporarea externă. De asemenea, trebuie adăugate două ecuații, și anume echilibrul total și echilibrul etanolului pentru rezervorul de colectare a pervaporației. Acestea sunt ecuațiile diferențiale (3.29) și (3.30).

$$\frac{dV_d}{d\tau} = \frac{N_{tp}A_p}{\rho_p} \quad (3.29)$$

$$\frac{dc_{Ed}}{d\tau} = \frac{N_{tp}A_p}{\rho_p V_d} (C_{Ef} - C_{Ed}) \quad (3.30)$$

Inima modelului matematic se bazează pe 8 ecuații diferențiale, (3.17)÷(3.22), (3.29) și (3.30), care determină dinamica variabilelor V , C_X , C_{Xd} , C_S , C_E , m_{CO_2} , V_d , C_{Ed} .

Tabel 3.11 Condițiile din BF, BFPV și FBFPV

N.C.	Factorii de proces	BF	BFPV	FBFPV
1	Volumul inițial al reactorului (m ³)	50	50	20
2	Concentrația inițială a zahărului (kg/m ³)	150	150	150
3	Concentrația inițială a celulelor active (kg/m ³)	1.5	1.5	1.5
4	Concentrația inițială a celulelor moarte (kg/m ³)	0.15	0.15	0.15
5	Volumul inițial al rezervorului de pervaporație (m ³)	-	0.01	0.01
6	Concentrația inițială de etanol din rezervor (kg/m ³)	-	0.1	0.1
7	Durata simulării (h)	100	100	100
8	Suprafața dispozitivului de ultrafiltrare (m ²)		470/300	470/300
9	Suprafața dispozitivului de pervaporare (m ²)		340/170	340/170
10	Timpul de start al pervaporării (h)	-	10	10
11	Timpul de pornire al operării semi-continue (h)	-	-	5
12	Timpul de oprire al operării semi-continue (h)	-	-	45
13	Debitul alimentării în operare semi-continuu (m ³ /h)	-	-	1.2
14	Concentrația de zahăr în alimentarea reactorului (kg/m ³)	-	-	250
15	Debitul de alimentare al ultrafiltrației (m ³ /h)	-	20	20
16	Diferența netă a presiunii de ultrafiltrare (bar)	-	1	1
17	Presiunea permeatului de pervaporație (mbar)		70	70
18	Temperatura în bioreactorul de fermentație (°C)	30	30	30
19	Temperatura în dispozitivul de pervaporație (°C)	60	60	60

3.4.2 Rezultate și discuții

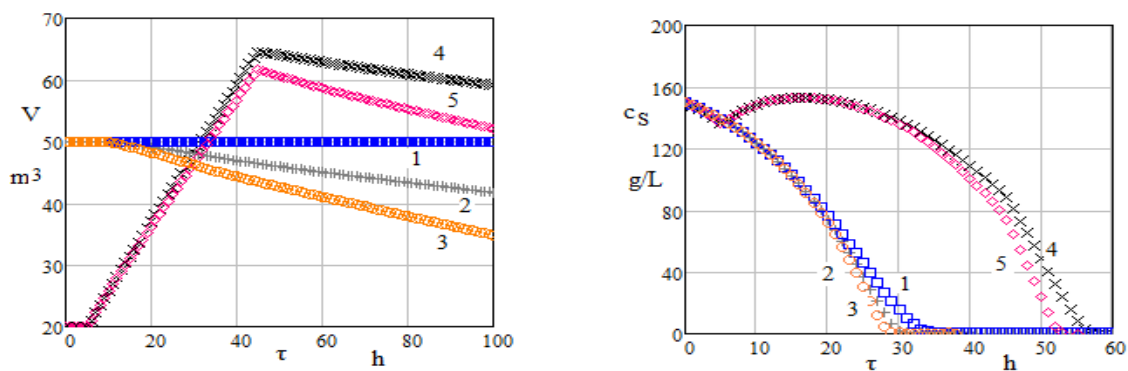


Figura 3.13 Dinamica fermentației în raport cu volumul activ al bioreactorului (V) și concentrația de zahăr (c_S) în mediul lichid de cultură (1- BF , 2 - BFPV ($A_u = 340 \text{ m}^2$, $A_p = 170 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 3 - BFPV ($A_u = 470 \text{ m}^2$, $A_p = 340 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 4 - FBFPV ($A_u = 340 \text{ m}^2$, $A_p = 170 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 5 - FBFPV ($A_u = 470 \text{ m}^2$, $A_p = 340 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$))

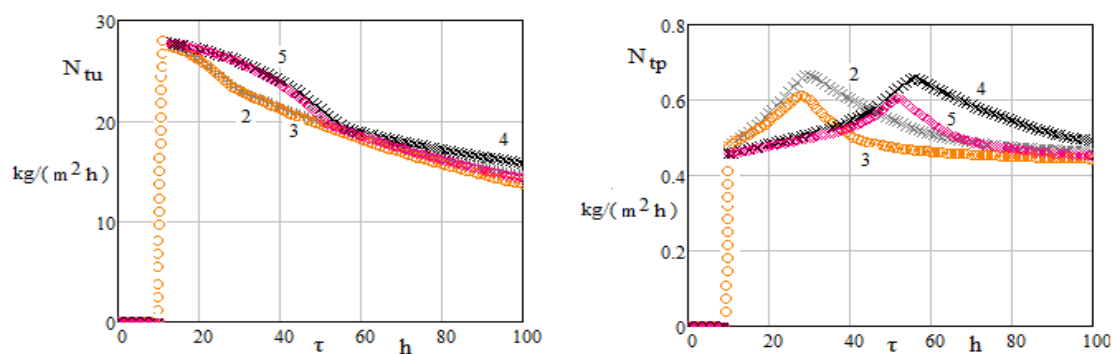


Figura 3.17 Dinamica fermentației în ceea ce privește fluxul permeatului pentru dispozitivele de ultrafiltrare (N_{tu}) și respectiv pentru dispozitivele de pervaporare (N_{tp}) (2 - BFPV ($A_u = 340 \text{ m}^2$, $A_p = 170 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 3 - BFPV ($A_u = 470 \text{ m}^2$, $A_p = 340 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 4 - FBFPV ($A_u = 340 \text{ m}^2$, $A_p = 170 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$), 5 - FBFPV ($A_u = 470 \text{ m}^2$, $A_p = 340 \text{ m}^2$, $F_u = 20 \text{ m}^3/\text{h}$))

Tabel 3.12 Principalele rezultate pentru modurile de fermentare BF, BFPV și FBFPV

	Mod de operare Rezultate majore ale procesului	BF	BFPV 300/170	BFPV 470/340	FBFPV 300/170	FBFPV 470/340
1	Volum inițial al mediului lichid de cultură (m^3)	50	50	20	20	20
2	Concentrația inițială de zahăr în reactor (g/L)	150	150	150	150	150
3	Concentrația de zahăr în alimentarea reactorului (g/L)	-	-	-	250	250
4	Concentrația finală de etanol în reactor (g/L)	70.86	9.13	5.41	14.39	5.69
5	Concentrația finală de zahăr în reactor (g/L)	0.623	0.28	0.092	0.12	0.07
6	Etanol în rezervorul pervaporației (g/L)	-	383	231	773.2	423
7	Masa zahărului procesat (kg)	$7.469 \cdot 10^3$	$7.488 \cdot 10^3$	$7.503 \cdot 10^3$	$14.99 \cdot 10^3$	$15.01 \cdot 10^3$
8	Masa etanolului rezultat (kg)	$3.583 \cdot 10^3$	$3.514 \cdot 10^3$	$3.656 \cdot 10^3$	$7.07 \cdot 10^3$	$7.08 \cdot 10^3$
9	Masa dioxidului de carbon rezultat (kg)	$3.484 \cdot 10^3$	$3.467 \cdot 10^3$	$3.499 \cdot 10^3$	$6.86 \cdot 10^3$	$6.89 \cdot 10^3$
10	Masa celulelor active la final (kg)	257.9	269.3	274.1	329.7	432.7
11	Masa celulelor moarte la final (kg)	264.3	272.6	270.6	268.6	289.6
12	Conversia zahărului în etanol	0.461	0.459	0.465	0.461	0.461
13	Masa de apă ce trebuie evaporată pentru a obține 1 kg de etanol absolut (kg/kg)	9.98	1.41	3.11	0.276	1.213

Se demonstrează în mod clar că cel mai mare avantaj al fermentației cuplate constă în controlul inhibării procesului de fermentare și în obținerea unui produs de pervaporare cu o concentrație ridicată de etanol. Cel mai mare dezavantaj al modurilor de fermentare BFPV și

FBFPV este reprezentat de valorile ridicate ale suprafețelor pentru unitățile cuplate de ultrafiltrare și pervaporare.

Referințe bibliografice selective

- [8]. Sandu Ohreac B., Dobre T., Parvulescu O. C., Danciu D. T., Integration of ABE solvents batch biosynthesis with their recovery by gas stripping., Rev. Chim. (Bucharest), 65, 5, 582-592, 2014
- [17]. Dong Z., Gongping L., Sainan L., Zhengkun L., Wanqin J., High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery, Journal of Membrane Science 450, 38–47, 2014.
- [18]. Lee H.J., Cho E.J., Kim Y.G., Choi I.S., Bae H.J., Pervaporative separation of bioethanol using a polydimethylsiloxane/polyetherimide composite hollow fiber membrane, Bioresour. Technol. 109, 110–115, 2012
- [44]. Rivera C. E., Costa C. A., Atala I.P. D., Maugeri F., Maciel R. W. M., Maciel R. F., Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature, Proces Biochemistry, 41, 1682-1687, 2006
- [45]. Rivera C. E., Yamakawaa K. C., Garciaa H. M., Geraldoa C. V., Rossella E.V. C., Maciel F., Bonomia A., A Procedure for Estimation of Fermentation Kinetic Parameters in Fed-Batch Bioethanol Production Process with Cell Recycle, Chemical Engineering Transactions, 32, 1369-1374, 2013

CAPITOLUL 4

Modelarea schemelor de control a fermentației ABE pentru controlul efectelor de inhibiție prin produs

4.4.4 Sinteza ABE în regim semicontinuu cu antrenare cu gaz

Reactoarele de tip fed-batch sunt utilizate pe scară largă în aplicații industriale datorită faptului că ele combină atât avantajele proceselor cu funcționare discontinuă (în șarje) cât și a proceselor cu funcționare continuă.

Modelul fizic utilizat pentru a descrie biosinteza ABE într-un bioreactor cu agitare și antrenare solvent cu gaz este reprezentat schematic în Figura 4.2. În lucrarea de față a fost selectată o operare secvențială a bioreactorului, adică modul batch în prima secvență, modul fed-batch în a doua secvență ce începe la momentul de comutare τ_{sw} , fed-batch cu striparea cu gaz a speciilor în a treia secvență ce începe la timpul de start a stripării τ_{str} , respectiv și numai după caz batch cu stripare cu gaz până când operarea șarjei se încheie. Acest mod de operare, absent în mai toate lucrările privind integrarea fermentației ABE cu striparea cu gaz, este nou în analiza procesului. Ipotezele lui de susținere sunt acelea că: i) nu trebuie să pornești striparea în fazele de început ale fermentației pentru că aici suntem în faza de acidogeneză și striparea nu v-a avea efect; ii) trecerea de la batch la fed-batch a operării reactorului trebuie să se facă atunci când acesta a început să lucreze cu intensitate; iii) ar fi bine ca modul fed-batch cu stripare să treacă în faza finală la batch cu stripare (caz neanalizat în lucrarea de față).

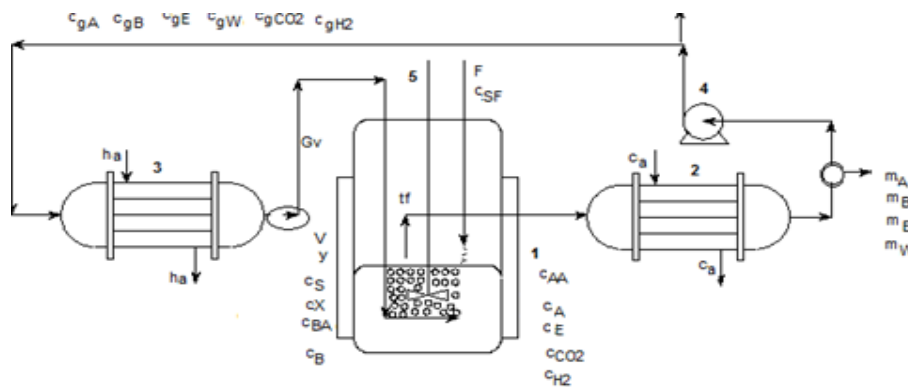


Figura 4.2 Schema unui proces ABE controlat prin stripare cu gaz (1-bioreactor, 2- răcitor condensator, 3 – încălzitor gaze, 4-pompă recirculare gaze)

Alte ipoteze luate în considerare pentru modelarea reactorului fed-batch cu stripare de gaz sunt următoarele:

1. Gazul de stripare părăsește răcitorul (2) saturat cu vapori de specii, la o concentrație ce în faza lichidă este c_i , $i=A, B, E, W$.
2. Dioxidul de carbon și hidrogenul se acumulează în gazul de stripare la nivelele curente de concentrație curentă c_{gCO_2} și c_{gH_2} (altfel spus volumul de acumulare gaz este suficient de mare în raport cu volumul de biosinteză).
3. Echilibrul gaz-lichid al speciilor A, B, E și W față de mediul de fermentație este exprimat prin coeficientul de distribuție k_{di} , $i=A, B, E, W$ și prin coeficientul de activitate al aceluiași specii în mediul lichid (μ_i , $i=A, B, E, W, CO_2, H_2$). Considerarea comportării ideale a componentilor menționați în faza lichidă impune considerarea valorii unitare pentru toți coeficienții de activitate.
4. Rezistența la transferul de masă a speciilor A, B, E, CO_2 și H_2 în suspensia de fermentație este localizată în filmul lichid care înconjoară bulele ce se formează în fermentație, în timp ce pentru apă (W) aceasta este localizată în faza gazoasă.

În aceste condiții debitul masic al componentului i vaporizat în interiorul bioreactorului, n_{si} , este exprimat prin ecuația (4.20) în care c_i (g/L sau kg/m^3) este concentrația compusului i în mediu, iar c_{gi} exprimă concentrația componentei i în gazul de stripare. Aici coeficientul de transfer de masă volumetrică k_{lai} (hr^{-1}) se referă la filmul de lichid, iar μ_i este coeficientul de activitate al speciei i în faza lichidă. Concentrația componentului i în gazul de recirculare este exprimată prin relația Antoine (4.21).

$$n_{si} = V k_{lai} [\mu_i c_i - k_{di} c_{gi}(t_c)] \quad i=A, B, E, CO_2, H_2 \quad (4.20)$$

$$c_{gi} = \frac{m_i}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{A_i - \frac{B_i}{c_i + t_c}} \quad i=A, B, E \quad (4.21)$$

După cum se știe deja modelul matematic, ce caracterizează dinamica componentilor în bioreactorul cu amestecare perfectă, se bazează pe relația generală (4.22) a bilanțului masic nestaționar al speciilor din mediul aflat în fermentație.

$$\frac{d(Vc_i)}{d\tau} = VR_i + Fc_{SF} - n_{si} \quad i=X,S,A,B,E,AA,BA,CO_2,H_2 \quad (4.22)$$

În acord cu cele de mai sus, cu considerarea ipotezelor de simplificare, inclusiv cu referire la generarea/consumul de specii, modelul matematic caracteristic biosintezei ABE pentru un bioreactor ce lucrează cu stripare a compușilor volatili (solvenți) conține ecuațiile (4.23) – (4.39).

$$\frac{dV}{d\tau} = F(\tau) - \frac{1}{\rho_A} \frac{dm_A}{d\tau} - \frac{1}{\rho_B} \frac{dm_B}{d\tau} - \frac{1}{\rho_E} \frac{dm_E}{d\tau} - \frac{1}{\rho_W} \frac{dm_W}{d\tau} \quad (4.23)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \left[k_1 K_1 \frac{c_S}{K_1 + c_B} - 0.56(y - 1) \right] y \quad (4.24)$$

$$\frac{dc_X}{d\tau} = 0.56(y - 1)c_X - k_2 c_B c_X - \frac{F}{V} c_X \quad (4.25)$$

$$\frac{dc_S}{d\tau} = -k_3 c_S c_X - k_4 \frac{c_S c_X}{c_S + k_S} - \frac{F}{V} (c_{SF} - c_S) \quad (4.26)$$

$$\frac{dc_{BA}}{d\tau} = k_5 \frac{k_1 c_S}{k_1 + c_B} c_X - k_6 \frac{c_{BA}}{c_{BA} + k_{BA}} c_X - \frac{F}{V} c_{BA} \quad (4.27)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_7 c_S c_X - 0.8 \left(\frac{dc_B}{d\tau} + \frac{F}{V} c_{BA} \right) - \frac{F}{V} c_B - k_{IB} a \left[\mu_B c_B - \frac{k_{dB} m_B}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_B - \frac{B_B}{c_B + t_c} \right)} \right] \quad (4.28)$$

$$\frac{dc_{BA}}{d\tau} = k_8 \frac{c_S}{c_S + k_S} \frac{k_1}{k_1 + c_B} c_X - k_9 \frac{c_{AA}}{c_{AA} + k_{AA}} c_X - \frac{F}{V} c_{AA} \quad (4.29)$$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = k_{10} \frac{c_S}{c_S + k_S} c_X - 0.5 \left(\frac{dc_{AA}}{d\tau} + \frac{F}{V} c_{AA} \right) - \frac{F}{V} c_A - k_{IA} a \left(\mu_A c_A - \frac{k_{dA} m_A}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_A - \frac{B_A}{c_A + t_c} \right)} \right) \quad (4.30)$$

$$\frac{dc_E}{d\tau} = k_{11} \frac{c_S}{c_S + k_S} c_X - \frac{F}{V} c_E - k_{IE} a \left[\mu_E c_E - \frac{k_{dE} m_E}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_E - \frac{B_E}{c_E + t_c} \right)} \right] \quad (4.31)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} = k_{12} \frac{c_S}{c_S + k_S} c_X - \frac{F}{V} c_{CO_2} - k_{ICO_2} a (\mu_{CO_2} c_{CO_2} - k_{dCO_2} c_{gCO_2}) \quad (4.32)$$

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = k_{13} \frac{c_S}{c_S + k_S} c_X + k_{14} c_S c_X - \frac{F}{V} c_{H_2} - k_{IH_2} a (\mu_{H_2} c_{H_2} - k_{dH_2} c_{gH_2}) \quad (4.33)$$

$$\frac{dc_{gCO_2}}{d\tau} = \frac{k_{ICO_2} a V (\mu_{CO_2} c_{CO_2} - k_{dCO_2} c_{gCO_2})}{V_g} \quad (4.34)$$

$$\frac{dc_{gH_2}}{d\tau} = \frac{k_{IH_2} a V (\mu_{H_2} c_{H_2} - k_{dH_2} c_{gH_2})}{V_g} \quad (4.35)$$

$$\frac{dm_A}{d\tau} = k_{lA} aV \left[\mu_A c_A - \frac{k_{dA} m_A}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_A - \frac{B_A}{c_A + t_c}\right)} \right] \quad (4.36)$$

$$\frac{dm_B}{d\tau} = k_{lB} aV \left[\mu_B c_B - \frac{k_{dB} m_B}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_B - \frac{B_B}{c_B + t_c}\right)} \right] \quad (4.37)$$

$$\frac{dm_E}{d\tau} = k_{lE} aV \left[\mu_E c_E - \frac{k_{dE} m_E}{RT_f \sum_{i=1}^4 \frac{m_i}{M_i}} 10^{\left(A_E - \frac{B_E}{c_E + t_c}\right)} \right] \quad (4.38)$$

$$\frac{dm_W}{d\tau} = M_W \frac{k_{gW} aV}{RT_f} \left[10^{\left(A_W - \frac{B_W}{c_W + t_f}\right)} - \left(10^{\left(A_W - \frac{B_W}{c_W + t_f}\right)} \right) \right] \quad (4.39)$$

Este interesant de menționat că din punct de vedere tehnologic se caracterizează sinteza ABE prin funcția ce exprimă fixarea carbonului sub formă de solvenți. Pentru operarea fed-batch cu stripare de solvent, descrisă mai sus, această funcție va depinde, direct sau indirect, de debitul de alimentare al reactorului fed-batch, de concentrația în substrat a alimentării, de momentul începerii operării fed-batch și de momentul începerii funcționării stripării solvenților. Aceste variabile, listate ca argument în F_{opt} , nu apar ca variabile directe în partea dreaptă a expresiei (4.40), ce exprimă conținutul de carbon în solvenții de fermentație ABE.

$$F_{opt}(F, c_{SF}, \tau_{sw}, \tau_{str}) = \frac{0.622m_A}{V_f} + \frac{0.646m_B}{V_f} + \frac{0.527m_E}{V_f} + 0.646 \left(c_B - \frac{V_0 c_{B0}}{V_f} \right) + 0.622 \left(c_{Af} - \frac{V_0 c_{A0}}{V_f} \right) c_{Af} + 0.527 \left(c_{Ef} - \frac{V_0 c_{E0}}{V_f} \right) c_{Ef} - 0.4c_{Sf} - 0.4806c_{Xf} - 0.44c_{AAf} - 0.4865c_{Bf} \quad (4.40)$$

În expresia (4.40) subscriptul f se referă la starea finală a fermentației, iar coeficienții numerici arată participarea carbonului în moleculele de solvent.

4.4.5 Exemple de simulare a funcționării sintezei ABE, fed-batch cu stripare

Modelului cinetic al procesului care conține, așa cum rezultă din cele de mai sus, 18 ecuații diferențiale, a utilizat pentru exprimarea dinamicii sale integrarea numerică cu ajutorul softului MATLAB.

Fermentația în regim semicontinuu (fed-batch) cu stripare, considerată în reprezentările date mai jos, pornește de la faptul că la 15, 20 și chiar 25 de ore de proces se începe striparea cu gaz. În Tabelul 4.3 se precizează unele din condițiile de simulare a fermentației conduse conform descrierii de mai sus. Este de remarcat păstrarea în acest tabel a unui debit de alimentare strâns legat de volumul inițial al pornirii fermentării batch. Rezultatele unei simulări de model cu număr mare de variabile de răspuns și număr mare de variabile manipulabile (variabile de intrare controlabile) sunt destul de complexe.

Tabel 4.3 Condiții de simulare sinteză ABE la operarea fed-batch cu stripare

Variabile	Denumirea variabilei	Simbol	Valori setate	UM
Manipulate	Timpul de schimbare al regimului de operare	τ_{sw}	10	h
	Debitul de alimentare	F	$0.04V_0$	m^3/h
	Concentrația de glucoză în debitul de alimentare	C_{SF}	100	g/L
Fixate Inițial	Concentrația glucozei	C_{S0}	50	g/L
	Concentrația biomasei	C_{X0}	0,6	g/L
	Concentrația butanolului	C_{B0}	0,5	g/L
	Concentrația de acetonă	C_{A0}	0,81	g/L
	Concentrația de etanol	C_{E0}	0,24	g/L
	Concentrația de acid butiric	C_{BA0}	4,78	g/L
	Concentrația de acid acetic	C_{AA0}	3,68	g/L
	Concentrația de CO_2	C_{C020}	0	g/L
	Concentrația de H_2	C_{H20}	0	g/L
	Concentrația markerului de activitate metabolică și volumul inițial al începerii fermentației	y_0	1,2	-
		V_0	20	m^3

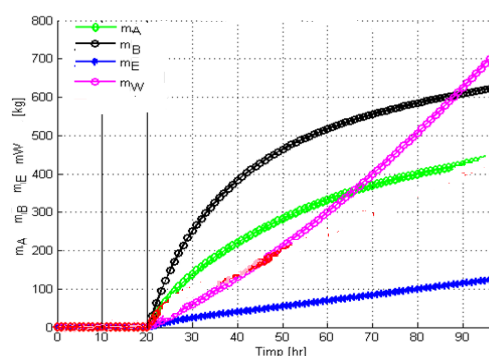


Figura 4.5 Dinamica colectării solvenților condensati și a apei (m_A , m_B , m_E , m_W) pentru condițiile $c_{S0}=50$ g/L, $F=0.04 V_0 m^3/h$, $t=37^\circ C$, $V_0=20 m^3$, $c_{SF}=50$ g/L, $y_0=1,2$, $\tau_{sw}=10$ h, $\tau_{str}=20$ h

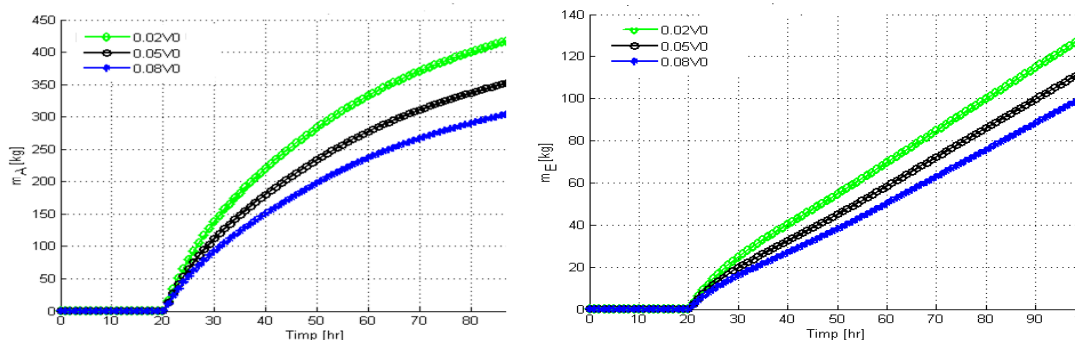


Figura 4.7 Dinamica masei de acetonă și etanol la diferite debite de alimentare a reactorului (verde $0,02 V_0$, negru $0,05 V_0$ și albastru $0,08 V_0 m^3/h$) și condițiile de operare $c_{S0}=50$ g/L, $t=37^\circ C$, $V_0=20 m^3$, $c_{SF}=50$ g/L, $y_0=1.2$, $\tau_{sw}=10$ h, $\tau_{str}=20$ h

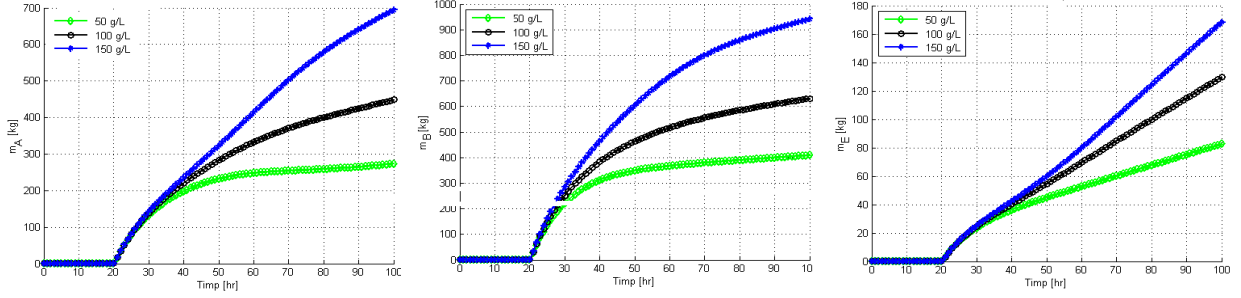


Figura 4.9 Dinamica masei de acetonă, butanol și etanol separate în condensator funcție de concentrația substratului în alimentarea reactorului (50 g/L, 100 g/L și 150 g/L) pentru condițiile de operare $c_{S0}=50$ g/L, $t=37^\circ\text{C}$, $V_0=20$ m³, $F=0.04 V_0$ m³/h, $y_0=1.2$, $\tau_{sw}=10$ h, $\tau_{str}=20$ h

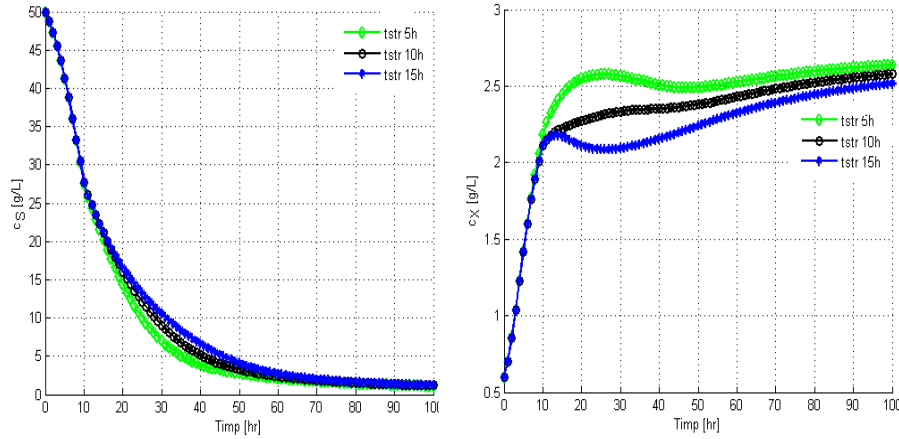


Figura 4.11 Efectul pornirii stripării cu gaz asupra concentrației substratului (glucozei) și masei celulare din fermentator la operarea cu $c_{S0}=50$ g/L, $c_{SF}=50$ g/L, $t=37^\circ\text{C}$, $V_0=20$ m³, $F=0.04 V_0$ m³/h, $y_0=1.2$, $\tau_{sw}=10$ h

4.4.6 Formularea problemei de optimizare

Soluția pentru care s-a optat în lucrarea de față a fost limitarea numărului de factori la cei cu sensibilitate mare, construirea pentru aceștia a unei suprafețe de răspuns pentru una sau mai multe funcții de răspuns specifice. Din simulările de funcționare a modelului de operare propus au arătat că se pot considera ca factori cu sensibilitate mare: concentrația substratului în alimentarea reactorului (c_{SF}), timpul de start al începerii stripării (τ_{str}), timpul de comutație de la operarea batch la cea fed-batch (τ_{sw}) și debitul de alimentare (F). Prima funcție obiectiv aleasă în formularea problemei de optimizare o reprezintă masa de carbon fixată în solvenți pentru unitatea de volum de reactor [20]. Ea este exprimată prin relația (4.41) în care termenii pozitivi, cu coeficienții de prezență a carbonului în solvent, arată fixarea utilă (în solvenți) a carbonului, iar termenii negativi, cu coeficienți numerici specifici, arată carbonul nefixat (nereacționat) sau legat în biomasă, în acid acetic respectiv în acid butiric.

$$F_{\text{opt}}(F, c_{SF}, \tau_{sw}, \tau_{str}) = \frac{0.622m_A}{V_f} + \frac{0.646m_B}{V_f} + \frac{0.527m_E}{V_f} + 0.646 \left(c_B - \frac{V_0 c_{B0}}{V_f} \right) + 0.622 \left(c_{Af} - \frac{V_0 c_{A0}}{V_f} \right) c_{Af} + 0.527 \left(c_{Ef} - \frac{V_0 c_{E0}}{V_f} \right) c_{Ef} - 0.4c_{SF} - 0.4806c_{Xf} - 0.44c_{AAf} - 0.4865c_{Bf} \quad (4.41)$$

Tabel 4.4 Variabile manipulate (factori de proces de mare sensibilitate) și variabile fixate

Tipul variabilelor	Denumirea variabilei	Simbol	Valoarea	u.m
Variabile manipulate	Concentrația substratului în alimentare	c_{SF}	50, 100, 150	g/L
	Timpul începerii stripării	τ_{str}	10, 30, 50	h
	Timpul schimbării de la batch	τ_{sw}	5, 15, 25	h
	Debitul de alimentare	F	$0.03V_0, 0.06V_0, 0.09V_0$	m^3/h
Variabile fixate inițial	Concentrația glucozei	c_{S0}	80	g/L
	Concentrația biomasei	c_{X0}	0,6	g/L
	Concentrația butanolului	c_{B0}	0,5	g/L
	Concentrația de acetonă	c_{A0}	0,81	g/L
	Concentrația de etanol	c_{E0}	0,24	g/L
	Concentrația de acid butiric	c_{BA0}	4,8	g/L
	Concentrația de acid acetic	c_{AA0}	3,7	g/L
	Concentrația de CO_2	c_{C020}	0	g/L
	Concentrația de H_2	c_{H20}	0	g/L
	Concentrația markerului de activitate metabolică	y_0	1,2	-
		V_0	20	m^3

În Tabelul 4.4 se prezintă nivelele factorilor de proces (variabile manipulate) și valorile inițiale fixate, astfel ca modelul procesului să poată fi simulat. Cu ajutorul planului ortogonal de ordinul doi se urmărește obținerea unei expresii analitice pentru funcția de optimizat, $F_{opt}(F, c_{SF}, \tau_{sw}, \tau_{str})$, respectiv pentru concentrația remanentă de substrat (glucoza) în mediul de fermentație, $c_{SF}(F, c_{SF}, \tau_{sw}, \tau_{str})$. În valorificarea datelor prin planul ortogonal de ordinul 2, factorii de proces se folosesc în forma adimensionalizată și au exprimare generală prin relația (4.42). Care are particularizările concrete (4.43) ÷ (4.46) pentru concentrație adimensională de alimentare, x_1 , timpul adimensional de pornire a stripării cu gaz, x_2 , timpul adimensional de trecere de la operarea batch la operarea fed-batch, x_3 , și respectiv debitul adimensional de alimentare, x_4 .

În calculul de procesare a datelor conform planului ortogonal de ordinul 2 se utilizează factorul adimensional derivat x'_j , important în calculul coeficienților influențelor pătratice în expresiile analitice ale răspunsului considerat în proces. În cazul de față răspunsul modelului la modificarea factorilor adimensionali $x_1 \div x_4$ este exprimat de starea funcției $F_{opt}(x_1, x_2, x_3, x_4)$ la modificarea factorilor din argument, relația (4.48), respectiv de starea concentrației minime de substrat în mediu, $c_{SF}(x_1, x_2, x_3, x_4)$, atunci când $x_1 \div x_4$ au combinațiile din programul ortogonal de ordinul 2, relația (4.47).

$$x_j = \frac{z_j - z_{j,C}}{\Delta z_j} = \frac{z_j - \frac{z_{j,max} + z_{j,min}}{2}}{\frac{z_{j,max} - z_{j,min}}{2}}, j = 1 \dots 4 \quad (4.42)$$

$$x_1 = \frac{c_{SF} - c_{SfC}}{\Delta c_{SF}}, c_{SfC} = 100, \Delta c_{SF} = 50 \quad (4.43)$$

$$x_2 = \frac{\tau_{str} - \tau_{strc}}{\Delta \tau_{str}}, \tau_{strc} = 30, \Delta \tau_{str} = 20 \quad (4.44)$$

$$x_3 = \frac{\tau_{sw} - \tau_{swc}}{\Delta \tau_{sw}}, \tau_{swc} = 15, \Delta \tau_{sw} = 10 \quad (4.45)$$

$$x_4 = \frac{F-F_c}{\Delta F}, F_c = 0.06V_0, \Delta F = 0.03V_0 \quad (4.46)$$

$$x'_j = x_j^2 - \frac{\sum_{i=1}^{25} x_{ji}^2}{25} = x_j^2 - \bar{x}_j^2, j = 1 \dots 4 \quad (4.47)$$

$$F_{opt}(x_1, x_2, x_3, x_4) = + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \sum_{k=j+1}^4 \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} (x_i^2 - x_{ci}) \quad (4.48)$$

$$c_{sf}(x_1, x_2, x_3, x_4) = + \sum_{i=1}^4 \alpha_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \sum_{k=j+1}^4 \alpha_{ijk} x_i x_j x_k + \alpha_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \sum_{i=1}^4 \alpha_{ii} (x_i^2 - x_{ci}) \quad (4.49)$$

Procedura de lucru conține secvențele:

1. Pentru combinația curentă adimensională a factorilor planului factorial de ordinul 2 se stabilesc valorile dimensionale ale acestora;
2. Valorile dimensionale ale factorilor, mai sus stabilite, se folosesc ca date de intrare în programul de simulare a fermentației ABE cu operarea batch→fed-batch→stripare cu gaz;
3. Programul de simulare furnizează valorile F_{opt} și c_{sf} care se aduc în matricea de lucru a planului ortogonal de ordinul 2;
4. După completarea matricii planului ortogonal de ordinul 2 aceasta se aduce, ca dată de intrare, în programul de valorificare a datelor care furnizează coeficienții β și α ai relațiilor (4.48) și respectiv (4.49).

Tabelul 4.5 Combinația factorilor și răspunsul procesului pentru determinarea dependențelor $F_{opt}(x_1, x_2, x_3, x_4)$ și $c_{sf}(x_1, x_2, x_3, x_4)$ cu ajutorului planului factorial ortogonal de ordinul doi

N.c	$c_{SF} \text{ g/L}$	x_1	$\tau_{str} \text{ h}$	x_2	$\tau_{sw} \text{ h}$	x_3	$F \text{ m}^3/\text{h}$	x_4	$F_{opt} \text{ g/L}$	$c_{sf} \text{ g/L}$
1	150	1	50	1	25	1	$0.09 V_0$	1	16.69	5.31
2	50	-1	10	-1	25	1	$0.09V_0$	1	5.83	0.85
3	150	1	10	-1	5	-1	$0.09V_0$	1	13.19	1.5
4	50	-1	50	1	5	-1	$0.09V_0$	1	6.16	0.69
5	150	1	10	-1	25	1	$0.03V_0$	-1	14.21	1.79
6	50	-1	50	1	25	1	$0.03V_0$	-1	7.21	2.26
7	150	1	50	1	5	-1	$0.03V_0$	-1	21.29	4.76
8	50	-1	10	-1	5	-1	$0.03V_0$	-1	6.78	0.76
9	150	1	10	-1	25	1	$0.09V_0$	1	13.91	1.51
10	50	-1	50	1	50	1	$0.09V_0$	1	4.92	2.21
11	150	1	50	1	5	-1	$0.09V_0$	1	18.48	4.77
12	50	-1	10	-1	5	-1	$0.09V_0$	1	5.81	0.74
13	150	1	50	1	25	1	$0.03V_0$	-1	19.82	5.31
14	50	-1	10	-1	25	1	$0.03V_0$	-1	6.35	0.85
15	150	1	10	-1	5	-1	$0.03V_0$	-1	15.67	1.51
16	50	-1	50	1	5	-1	$0.03V_0$	-1	7.32	1.87
17	100	0	30	0	15	0	$0.06V_0$	0	9.67	1.52
18	170	1.41	30	0	15	0	$0.06V_0$	0	20.37	2.33

19	30	-1.41	30	0	15	0	0.06V ₀	0	5.65	0.81
20	100	0	58.2	1.41	15	0	0.06V ₀	0	9.83	6.45
21	100	0	2	-1.41	15	0	0.06V ₀	0	7.45	1.14
22	100	0	30	0	29.5	1.41	0.06V ₀	0	9.86	1.72
23	100	0	30	0	1	-1.41	0.06V ₀	0	10.31	1.34
24	100	0	30	0	15	0	0.102V ₀	1.41	8.59	1.53
25	100	0	30	0	15	0	0.0177V ₀	-1.41	11.55	1.52

Tabel 4.6 Matricea programului factorial ortogonal de ordinul doi cu F_{opt} și c_{Sf} în colonele 9 și 10

Data =		0	1	2	3	4	5	6	7	8			3	4	5	6	7	8	9	10	11
	9	10	-1	1	1	1	0.2	0.2	0.2	0.2		9	1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	4.92	2.21	0.39
	10	11	1	1	-1	1	0.2	0.2	0.2	0.2		10	-1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	18.44	4.77	2.02
	11	12	-1	-1	-1	1	0.2	0.2	0.2	0.2		11	-1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	5.81	0.74	1.23
	12	13	1	1	1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2		12	1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2	19.82	2.31	1.09
	13	14	-1	-1	1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2		13	1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2	6.36	0.85	0.29
	14	15	1	-1	-1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2		14	-1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2	15.67	1.51	1.89
	15	16	-1	1	-1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2		15	-1	-1	0.2	0.2	0.2	0.2	7.32	1.87	1.35
	16	17	0	0	0	0	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8		16	0	0	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	9.67	1.52	1.45
	17	18	1.41	0	0	0	1.2	-0.8	-0.8	-0.8		17	0	0	1.2	-0.8	-0.8	-0.8	20.37	2.33	1.81
	18	19	-1.41	0	0	0	1.2	-0.8	-0.8	-0.8		18	0	0	1.2	-0.8	-0.8	-0.8	6.65	0.81	0.25
	19	20	0	1.41	0	0	-0.8	1.2	-0.8	-0.8		19	0	0	-0.8	1.2	-0.8	-0.8	9.83	6.45	1.45
	20	21	0	-1.31	0	0	-0.8	1.2	-0.8	-0.8		20	0	0	-0.8	1.2	-0.8	-0.8	7.45	1.14	1.22
	21	22	0	0	1.41	0	-0.8	-0.8	1.2	-0.8		21	1.41	0	-0.8	-0.8	1.2	-0.8	9.86	1.75	1.22
	22	23	0	0	-1.41	0	-0.8	-0.8	1.2	-0.8		22	-1.41	0	-0.8	-0.8	1.2	-0.8	10.31	1.34	1.28
	23	24	0	0	0	1.41	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	1.2		23	0	1.41	-0.8	-0.8	-0.8	1.2	8.59	1.53
24	25	0	0	0	-1.41	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	...		24	0	-1.41	-0.8	-0.8	-0.8	1.2	11.55	1.52	...

Tabel 4.7 Matricea de estimare a reproductibilității pentru F_{opt} (stânga) și c_{Sf}

$$\text{Repro} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 11.2 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 11.536 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10.864 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10.976 \end{pmatrix} \quad \text{Repro} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.07 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.484 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.822 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.029 \end{pmatrix}$$

Relațiile (4.50) și (4.51) exprimă dependențele pentru F_{opt} și c_{Sf} de cei patru factori de proces (concentrație adimensională substrat la alimentare (x₁), timp adimensional de start al stripării (x₂), timp adimensional de start al trecerii batch→fed-batch (x₃) și debit adimensional de alimentare substrat (x₄)).

$$F_{\text{opt}}(x_1, x_2, x_3, x_4) = 11.116 + 4.146x_1 + 1.02x_2 - 0.286x_3 - 0.686x_4 + 1.152x_1x_2 - 0.238x_1x_4 - 0.322x_2x_4 - 0.252x_2x_3x_4 + 1.919(x_1^2 - 0.8) - 0.518(x_2^2 - 0.8) \quad (4.50)$$

$$c_{\text{Sf}}(x_1, x_2, x_3, x_4) = 2.72 + 0.6486x_1 + 0.729x_2 + 0.419x_1x_2 + 0.267x_1x_4 + 0.22x_3x_4 - 0.225x_1x_2x_3 + 0.31x_1x_2x_4 + 0.255x_2x_3x_4 + 0.893(x_2^2 - 0.8) - 0.232(x_3^2 - 0.8) - 0.242(x_4^2 - 0.8) \quad (4.51)$$

Înainte de a trece la o analiză a acestor relații, ce concentrează în ele esența soluției de control propusă pentru fermentația ABE, trebuie spus că interesul major față de aceste soluții este de a găsi, dacă este posibil, acea combinație de factori care maximizează F_{opt} și

minimizează c_{sf} . Încercarea de a vedea acest lucru constă în rezolvarea sistemelor de ecuații (4.52) și respectiv (4.53), prin care se caută extremul funcțiilor $F_{opt}(x_1, x_2, x_3, x_4)$ și $c_{sf}(x_1, x_2, x_3, x_4)$.

$$\frac{\partial F_{opt}}{\partial x_1} = \frac{\partial F_{opt}}{\partial x_2} = \frac{\partial F_{opt}}{\partial x_3} = \frac{\partial F_{opt}}{\partial x_4} = 0 \quad (4.52)$$

$$\frac{\partial c_{sf}}{\partial x_1} = \frac{\partial c_{sf}}{\partial x_2} = \frac{\partial c_{sf}}{\partial x_3} = \frac{\partial c_{sf}}{\partial x_4} = 0 \quad (4.53)$$

Tabel 4.8 Valori obținute pentru variabile adimensionale la calculul extremelor F_{opt} și c_{sf}

Scop	x_1	x_2	x_3	x_4	Valoare funcție
F_{opt} (3.52)	-1.032	-0.163	-1.317	0.021	$F_{opt\ min} = 7.714$
c_{sf} (3.53)	-5.982	-0.42	-1.753	-2.171	$c_{sf\ min} = 0.818$

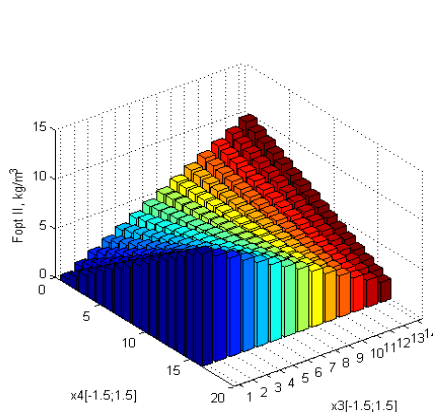


Figura 4.14 Influența factorilor adimensionali x_3 și x_4 asupra conținutului de carbon din substrat legat în solvenți (fermentație ABE, $x_1 = x_2 = 0$)

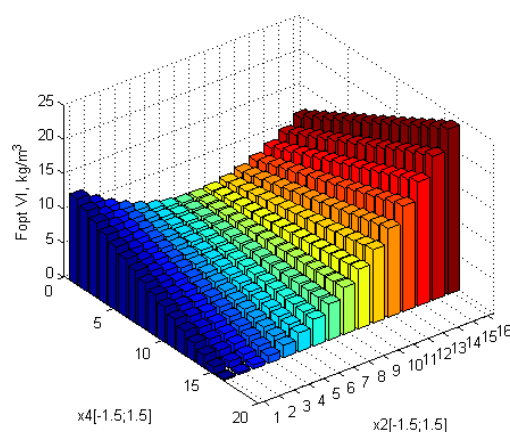


Figura 4.16 Influența factorilor adimensionali x_2 și x_4 asupra conținutului de carbon din substrat legat în solvenți (fermentație ABE, $x_1 = x_3 = 0$)

Referințe bibliografice selective

[20]. Volesky B., Votruba J., Modeling and Optimization of Fermentation Processes, Elsevier Science, 1992

CAPITOLUL 5

Biogaz prin fermentare anaerobă în instalațiile de epurare a apelor uzate

Capitolul de față este orientat pe problemele producerii de biogaz și controlului acestei produceri în instalații de mare capacitate industrială în România.

În medie, la o stație de fermentare, dintr-o tonă de amestec de deșeuri se poate obține aproximativ 400–600 m³ de biogaz din care 50-70% poate să fie metan [2]. Așa cum s-a mai arătat întreg procesul de fermentare presupune parcurgerea a patru faze principale de descompunere a biomasei:

1. Hidroliza: microorganismele hidrolitice transformă moleculele organice grele în particule mai mici cum sunt zaharidele, acizii grași, aminoacizii, apă.

2. Acidogeneza: particulele formate la prima fază sunt descompuse în acizi organici, amoniac, sulfid de hidrogen și bioxid de carbon.
3. Acetogeneza: formarea hidrogenului și a bioxidului de carbon în rezultatul transformării amestecului complex de acizi grași în acid acetic.
4. Metanogeneza: formarea metanului, bioxidului de carbon și a apei.

Filiera stației de epurare cuprinde următoarele etape

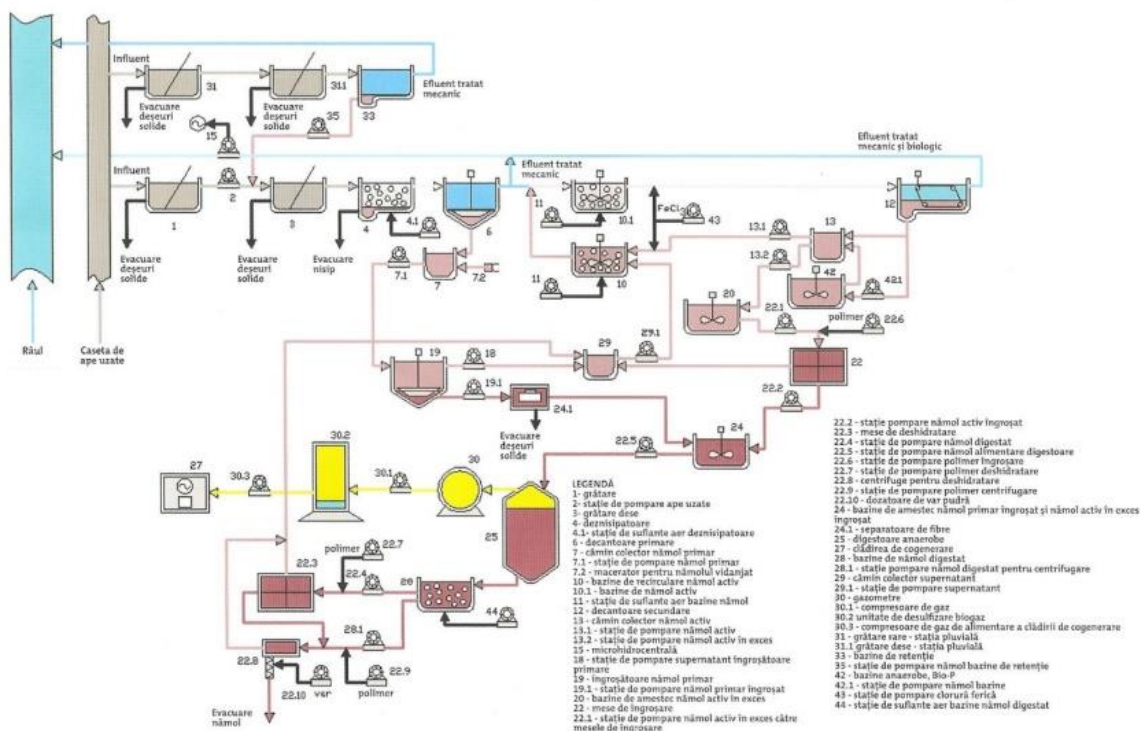


Figura 5.3 - Schema tehnologică pentru fluxul tehnologic al epurării apelor uzate cu nămol activ

Date generale instalație tratare ape uzate. Scopul stației de epurare este de a curăța apele uzate menajere, pluviale și cele industriale preepurate, provenite din aglomerarea urbană. Linia de tratare a acestor ape este în acord cu schema din Figura 5.3 cuprinde următoarele secvențe:

- Tratarea mecanică prin :
 - grătare rare dese : Grătarele rare (10 unități) cu deschiderea între bare de 6 mm au rolul de a reține deșeurile solide din apă spre a fi colectate și evacuate din stație.
 - Grătare dese
- Deznisipare
- Fermentare aerobă
- Decantare primară și secundară: Decantoarele primare constau în 2 baterii a câte 4 unități radiale de 55 m în diametru care rețin prin sedimentare suspensiile fine și coloidale. Nămolul primar raclat de la baza acestor decantoare este trimis pe linia nămolului la îngroșare și apoi la biogaz.

Linia nămolului cuprinde următoarele etape:

- stabilizarea nămolului prin îngroșare;
- fermentarea anaerobă cu producere de biogaz;

- deshidratarea nămolului stabilizat.

Pornire digestor. Faza de inițiere începe prin alimentarea inițială cu apă a digestorului, apă care a fost încălzită într-un schimbător de căldură extern. Apoi se începe alimentarea cu cantități mici de nămol crud (nămol primar sau exces). În primele 4-5 zile se alimentează cu aproximativ 25 m³/zi, apoi treptat se mărește cantitatea de alimentare la 50 m³/zi, 80 m³/zi, 100 m³/zi până la 380-480 m³/zi totul în decursul a 42 - 45 de zile. În această perioadă, încep să se obțină primele cantități de biogaz în urma procesului de fermentare. În săptămâna a treia (zilele 14 - 21) se formează bacteriile producătoare de gaze. În săptămâna patru - cinci (zilele 28 - 35) apar primele producții de biogaz. La opt - zece săptămâni (zilele 56 - 70) de la punctul 0 (zero) se atinge producția de nămol, se atinge concentrația nămolului activ și se ajunge la debitul normal de funcționare. Rolul alimentării treptate cu doze mici este de a facilita dezvoltarea controlată a bacteriilor producătoare de metan. Pe toată durata porniri nămolul din digestor se recirculă și se trece printr-un schimbător de căldură, aflat în exteriorul digestorului, pentru a asigura și menține temperatura necesară digestului (36°C).

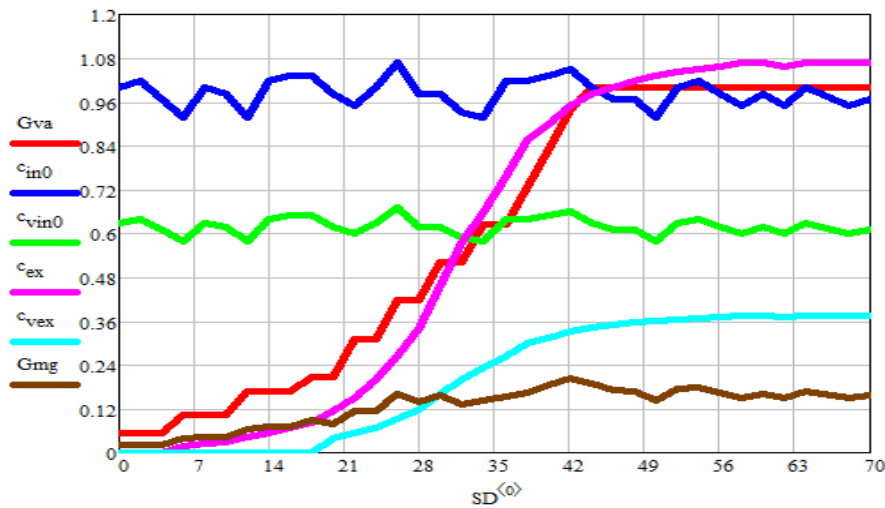


Figura 5.7 Dinamica pornirii unui digestor pentru noroi activ de la tratarea apelor uzate dintr-un oraș mare ($G_{va} = G_{vam}/480$, $c_{in0} = c_{inm}/60$, $c_{vin0} = c_{inm}/60$, $c_{ex} = c_{exm}/60$, $c_{vex} = c_{vexm}/60$, $G_{mg} = G_{mgm}/2.88 \times 10^4$, concentrații în g/L, debite în kg/zi)

Având în vedere că bioreactorul este plin, adică acesta operează fără variație de volum, funcționarea sa în această perioadă poate fi descrisă matematic, simplificat, așa cum arată relațiile (5.1) - (5.2). Se recunoaște aici o cinetică globală pentru volatile (c_{ve}) și biomasă (c_x).

$$\frac{dc_{ve}}{d\tau} = \alpha \frac{v_{max}c_{ve}}{K_m + c_{ve}} c_x + \beta \frac{v_{max}c_{ve}}{K_m + c_{ve}} + G_{vg}(c_{vin} - c_{ve}) \quad (5.1)$$

$$\frac{dc_x}{d\tau} = \alpha \frac{v_{max}c_{ve}}{K_m + c_{ve}} c_x + G_{vg}(c_{xin} - c_{vex}) \quad (5.2)$$

Biogazul rezultat din procesul de fermentare este captat și se stochează în rezervoare de gaz (gazometre). Biogazul rezultat este analizat de analizoarele de gaz pentru a se stabili compoziția chimică a acestuia.

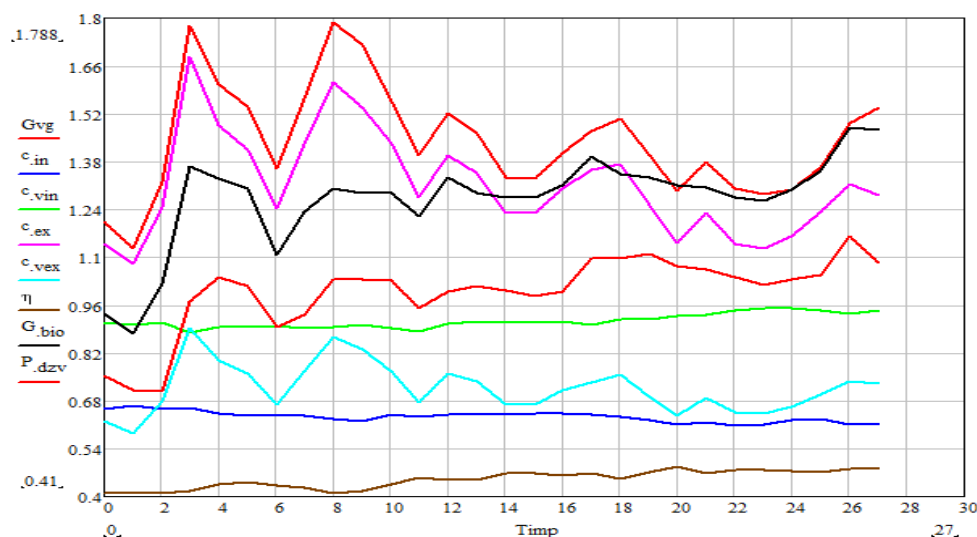


Figura 5.8 Date privind funcționarea în regim nominal a stației de fermentare la biogaz a nămolului activ dintr-o instalație asociată unui oraș mare ($G_{vg} = G_{vam}/2000$, $c_{in0} = C_{inm}/60$, $c_{vin0} = C_{in0}/C_{vin}$, $c_{ex} = C_{exm}/60$, $c_{vex} = C_{exm}/C_{vexm}$, $G_{bio} = G_{biom}/2.88 \times 10^4$, $P_{dzv} = P_{dzvm}/2000$, concentrații în g/L, debite în kg/zi respectiv m^3/zi , P_{dzvm} în kW)

Capitolul de față tratează aspecte tehnologice privind producerea nămolului activ de la epurarea biologică a apelor uzate menajere cât și utilizarea acestuia pentru o stație de biogaz cu operare cu cogenerare, caracteristică unui oraș mare. S-a studiat cum apare sistemul bacterian de metanogeneză în condițiile în care este necesar doar adăugarea de inocul deoarece în masa de fermentație există deja bacteriile necesare fermentării. Partea experimentală proprie acestui capitol se referă la punerea în lucru a unui fermentator de biogaz (Figura 5.7) cât și la urmărirea pe durată lungă de timp a funcționării liniei de biogaz cuplată cu linia de cogenerare curent electric și apă caldă pentru proces (Figura 5.8).

Referințe bibliografice selective

[2]. Rapport J., Zhang R., Jenkins M. B., Williams B R., Current Anaerobic Digestion Technologies Used for Treatment of Municipal Organic Solid Waste, Biomass and Bioenergy., 35, 3, 1263 -1272, 2011

CAPITOLUL 6

Concluzii și perspective

În deschiderea lucrării se insistă pe larg asupra problemei introducerii biocombustibililor de fermentație anaerobă, anume biobutanol, bioetanol și biogaz în cursa surselor energetice prezente și viitoare.

Bioetanolul este un biocombustibil cu performanță ridicată, pe lângă utilizarea lui drept combustibil de motoare, se evidențiază în acest studiu obținerea bioetanolului din porumb, pentru care se aduc elemente specifice în formă proprie (schema operațiilor principale, consumuri specifice, considerații privind cinetica zaharificării, considerații privind cinetica fermentației).

În acest caz al obținerii bioetanolului din porumb, pentru o mai bună conducere a fermentației ce poate conduce la performanțe superioare cazului clasic, se adresează controlul fermentației prin cuplarea cu un proces de separare a etanolului produs.

În prezentarea biobutanolului drept biocombustibilul viitorului se aduce ca element de noutate un model statistic. În condiții standard de fermentare, acesta arată dependența concentrației finale de butanol, acetonă și etanol în produs de factorii de proces, caracteristici formării și operării mediului de fermentație (concentrația de substrat (glucoza), concentrația de acid butiric, raportul carbon/azot și temperatura de fermentație).

Integrarea fermentației ABE cu striparea cu gaz a solvenților, cerute de toxicitatea acestora, asupra sistemului de clostridii de fermentație a fost făcută conform unei secvențe de lucru nouă. Aceasta fiind caracterizată prin faptul că fermentația pornește cu operare batch apoi se trece la operarea fed-batch, peste care se adaugă striparea cu gaz. Pentru acest mod de operare complex s-a dezvoltat un model matematic din 18 ecuații diferențiale, în care se cuplează procesul cinetic propriu zis cu transferul de masă de la lichid la gazul de antrenare a fiecărui solvent și a apei.

Problema de optimizare a fost formulată în sensul căutării unei soluții de optimizare privind maximizarea fixării carbonului din substrat în solvenți și minimizarea concentrației de substrat în mediul de fermentație, la sfârșitul șarjei, aceasta fiind dezvoltată folosind ca instrument de lucru modelarea statistică pe baza unui program ortogonal de ordinul 2 cu patru factori.

În lucrarea de față, s-a descris modul de obținere a membranelor PVA-BC reticulate pe suport ceramic și caracterizarea lor prin microscopie și spectre de transmitere FTIR.

Pentru utilizarea membranelor reticulate PVA-BC pe suport ceramic, în pervaporarea amestecurilor etanol-apă, s-a realizat o instalație experimentală, ușor de operat, la scară pilot în laborator. În care debitul total al permeatului se măsoară prin măsurarea pierderii de lichid din camera de lichid a dispozitivului de pervaporație, în timp ce măsurătorile refractometrului stabilesc concentrația de etanol din alimentare și din pervaporatul condensat.

În investigarea experimentală a comportamentului pervaporării al fiecărui tip de membrană a fost utilizat un plan experimental pe două niveluri, pentru temperatură, presiunea de permeație în camera de vapori a unității de permeație și concentrația de etanol în amestecul prelucrat.

S-a prezentat o analiză consistentă pentru fiecare tip de membrană, cu privire la dependența debitului permeatului și a factorului de separare a apei asupra factorilor de proces. Analiza expresiilor obținute pentru debitul de pervaporație și pentru factorul de separare a apei, pentru cele trei membrane utilizate, arată că diferențele dintre ele sunt legate de prezența biocelulozei în structura membranei.

S-a luat în considerare o procedură de unificare pentru a adăuga la debitul permeatului și la factorul de separare a apei, al patrulea factor, reprezentat de conținutul de bioceluloză în membrană. Astfel au fost formulate expresii analitice pentru $N_A(x_1, x_2, x_3, x_4)$ și $\alpha_{w/Et}(x_1, x_2, x_3, x_4)$.

În lucrarea de față s-au tratat aspectele tehnologice privind producerea nămolului activ de la epurarea biologică a apelor uzate menajere cât și utilizarea acestuia pentru o stație de biogaz cu operare cu cogenerare, caracteristică unui oraș mare. În partea experimentală s-a descris punerea în lucru a unui fermentator de biogaz cât și urmărirea pe o durată lungă de

timp a funcționării liniei de biogaz cuplată cu linia de cogenerare curent electric și apă caldă, pentru proces.

O constatare rezultată în urma acestei transpuneri este că din 1900 m³/zi nămol alimentat în digestoare se produc 24000 m³/zi de biogaz. Stația de cogenerare alimentată din două gazometre de 1000 m³, care funcționează cu două gazmotoare de 2 MWh fiecare, produce energie electrică și termică.

Din punct de vedere a perspectivei de cercetare descrisă de această lucrare sunt de menționat trei direcții: i) pentru procese biochimice și pentru biotehnologii, căutarea celor mai eficiente și celor mai economice surse de materii prime trebuie să continue, strâns legat de aprofundarea căilor biologice de exprimare a acestora; ii) dezvoltarea de procese cuplate și analiza lor prin modelare matematică este o cale spre o mai profundă înțelegere și cunoaștere a biotehnologiilor cu aplicare sau potențial de aplicare industrială; iii) rolul ingineriei genetice în controlul microorganismelor responsabile de bioprocese, aflat acum la un început promițător trebuie să continue.